MODERNE CHEMIE

Von

Sir William Ramsay

I. Teil

Theoretische Chemie


22900304151

Moderne Chemie.

Von

Sir **William Ramsay,**
K. C. B., F. R. S.

I. Teil.

Theoretische Chemie.

Ins Deutsche übertragen

von

Dr. Max Huth,
Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin.

Mit neun in den Text gedruckten Abbildungen

Zweite Auflage.

Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1908.

Vorwort.

Bei Durchsicht der zweiten Auflage der „Modernen Chemie" sah ich mich genötigt, die neuen Theorieen der Elektrizität in das kleine Werk mit aufzunehmen.

Dieser Versuch mag wohl etwas gewagt erscheinen, da die Physiker selbst noch nicht darüber einig sind, ob positive Elektrizität nur die Abwesenheit von Elektronen bedeutet, oder ob sie ein „Ding an sich" ist. Ich halte jedoch diese Anschauungsweise bei dem heutigen Stande der Wissenschaft für die geeignetste, die gefundenen Tatsachen zu erklären.

Bei wissenschaftlichen Theorieen kommt es nicht so sehr darauf an, die endgültige Wahrheit zu finden, was hier doch immer unmöglich sein wird, als vielmehr eine Hypothese aufzustellen, mit deren Hilfe sich alle Erscheinungen in einfacher und bequemer Weise auslegen lassen. Es ist unmöglich, heute schon zu entscheiden, ob die in diesem Buche wiedergegebene Anschauungsweise allgemeine Anerkennung finden wird. Spätere Untersuchungen werden eventuell ihre Gültigkeit beweisen können.

London, den 6. August 1907.

William Ramsay.

Inhaltsverzeichnis des ersten Teiles.

(Die Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.) Seite

Erster Teil.

Theoretische Chemie.

Kapitel I.

Elemente. — Phlogiston. — Entdeckung des Sauerstoffs. — Verbindungsverhältnisse. — Gesetz von Dalton. — Volumgesetz für Gase von Gay-Lussac. — Avogadrosche Hypothese. — Atomgewichte. — Molekulargewichte. — Gesetz von Dulong und Petit. — Äquivalente. — Isomorphismus.

Eine der frühesten Fragen eines intelligenten Kindes lautet: „Woraus wird dies oder jenes gemacht?“ Die Antwort auf eine solche Frage wird in den meisten Fällen mehr oder weniger zufriedenstellend ausfallen. Wenn das Kind z. B. wissen will, woraus Butter gemacht wird, wird man antworten können: „Aus Rahm.“ Man kann dabei noch hinzufügen, daß sich Butter aus dem Rahm abscheidet, wenn derselbe geschüttelt, d. h. dem Prozeß des Butterns unterworfen wird, wobei Buttermilch zurückbleibt. Hiermit ist aber die Frage noch nicht völlig beantwortet, denn das Kind kann weiter fragen: „War die Butter schon vor dem Buttern in der Milch oder ist sie durch das Buttern erst aus der Milch entstanden?“ Vielleicht weiß nun die Person, an welche die Frage gerichtet wird, daß die Butter in der Milch in Gestalt von kleinen Kügelchen enthalten ist, welche sich durch das Buttern zusammenballen. Der eigentliche Kern der Frage ist damit in Wirklichkeit noch nicht beantwortet, und ist auch nicht so leicht zu beantworten. Genau in gleicher Weise wie dem Kinde drängten sich dem Menschen schon in alten Zeiten

solche Fragen auf, durch welche er zu mancherlei Theorien geführt wurde.

Elemente. — Nach einer dieser Theorien wurde angenommen, daß alle Dinge, die wir um uns sehen, aus Elementen aufgebaut seien, so wie sich ein Wort aus Buchstaben zusammensetzt. Das Wort elemens, die lateinische Bezeichnung für Element, ist offenbar nach diesem Gedanken von den Buchstaben l, m und n abgeleitet. Die alten Griechen nahmen vier solcher Elemente an — Wasser, Feuer, Luft und Erde. Da man nun sah, daß es viele Dinge gibt, die, wie z. B. Gold und Silber, offenbar weder Wasser noch Luft enthalten, so verwendete man das Wort Element oft, nicht um einen Bestandteil eines Körpers, sondern vielmehr eine Eigenschaft desselben zu bezeichnen; man sagte, daß das Gold die Eigenschaften von Erde und Wasser besitze, da es, gleichwie Erde, sich beim Erwärmen nicht verändert und doch flüssig wie Wasser wird, wenn man es hoch genug erhitzt. Das alte Wort „Element“ hatte also eine doppelte Bedeutung, es wurde einerseits im Sinne von „Bestandteil“, anderseits im Sinne von „Eigenschaft“ gebraucht.

Wenn man einem Kinde als Spielzeug eine kleine Maschine gibt, so wird es in den meisten Fällen dieselbe auseinander nehmen, um genauer zu sehen, in welcher Weise sie arbeitet. Leider gelingt dies nur zu leicht, dagegen glückt es nur selten, die Maschine wieder zusammenzusetzen. Wenn wir nun sehen wollen, woraus ein Stück Holz oder Stein besteht, so können wir gewissermaßen auch ein solches Stück auseinandernehmen, indem wir das Holz möglichst fein spalten oder den Stein zerstoßen und dann die Stücke, die in der Farbe sich unterscheiden, herauslesen, wenn sie groß genug sind. Die Holzfasern haben jedoch oft dasselbe Aussehen, wie das Stück Holz, und die Teilchen des Steines, obwohl etwas verschieden voneinander, sind noch immer Stücke des Steins. Die

Frage: „Woraus besteht Holz oder Stein?“ kann man also in dieser Weise nicht beantworten, sondern muß einen bestimmten Untersuchungsgang anwenden, um diese Körper in ihre Bestandteile zu zerlegen.

Man weiß schon lange, daß viele Dinge beim Erhitzen sich verändern: Ein Stück Holz fängt Feuer und verbrennt, manche Steine schmelzen, und einige Metalle, z. B. Blei und Eisen, verwandeln sich in erdfarbene Pulver. Diese Veränderungen hätten eigentlich zu einer Kenntnis der Natur des Holzes, Steines und der Metalle verhelfen müssen. Es hat jedoch lange gedauert, ehe man erkannte, daß beim Erhitzen von Substanzen verschiedene Resultate erhalten werden, je nachdem man diese Operation in Gegenwart von Luft oder unter Luftabschluß ausführt. Diese Wahrnehmung führte zu einer neuen Theorie. Sie bestand in der Annahme, daß Dinge, die aus Feuer, Wasser, Luft und Erde bestehen oder deren Eigenschaften haben, auch aus Salz, Schwefel und Quecksilber bestehen oder wenigstens in ihren Eigenschaften diesen Körpern gleichen. Salz löst sich in Wasser auf; das tun auch viele andere Körper. Diese Körper mußten also entweder eine Art Salz enthalten oder wenigstens eine dem Salz gleiche Eigenschaft besitzen. In ähnlicher Weise glaubte man, daß andere Körper, besonders Metalle, entweder Quecksilber enthalten oder dessen Eigenschaft besitzen, da sie ähnlichen Glanz zeigen; und viele Körper gleichen dem Schwefel, weil sie verbrennen und dabei Geruch erzeugen. Man hat lange geglaubt, daß, wenn Körper verbrennen, der darin enthaltene „Schwefel“ sich verflüchtigt, gerade wie gewöhnlicher Schwefel, wenn man ihn anzündet, vollkommen verbrennt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Um die Mitte des 17. Jahrhunderts änderte der Alchemist Johann Joachim Becher die Theorie, daß die Körper Salz, Schwefel und Quecksilber enthalten oder

diesen gleichen, ein wenig ab. Er nahm an, daß alle Körper, die sich auf der Erdoberfläche befinden, drei Erden enthalten, die merkurialische, die verglasbare und die fettige (brennbare); diese letztere verleiht den Körpern die Eigenschaft, zu brennen. In den ersten Jahren des 18. Jahrhunderts erweiterte ein Schüler Bechers, Georg Ernst Stahl, Professor der Medizin in Jena und später in Halle, die alten Theorien durch den wichtigen Zusatz, daß es möglich wäre, den „Schwefel“ oder die „fettige Erde“, wie ihn Becher nannte, Körpern wieder zuzuführen, die ihn durch Verbrennen verloren haben, indem man sie mit andern Körpern, die daran reich sind, erhitzt.

Phlogiston. — Stahl wählte einen neuen Namen für diesen brennbaren Bestandteil der Körper, um seine neue Theorie besser zur Geltung zu bringen. Er nannte ihn „Phlogiston“, ein Wort, das sich mit „brennbarer Stoff“ übersetzen läßt; es ist von einem griechischen Wort, welches „Flamme“ bedeutet, abgeleitet. Blei verwandelt sich beim Erhitzen an der Luft in eine erdige Schlacke, oder, wie man damals sagte, in einen „Kalk“, aus welchem das Metall wiedergewonnen werden kann, wenn man ihn mit Holzkohle, Mehl oder einer anderen Substanz erhitzt, die reich an „Phlogiston“ ist, d. i. mit einer Substanz, die selbst brennbar ist. Er nahm an, daß das Blei reich an „Phlogiston“ sei, und daß das „Phlogiston“ entweiche, wenn das Metall in die erdige Schlacke verwandelt wird. Erhitzt man dann diese Bleischlacke mit Holzkohle, so gebe diese ihr Phlogiston an die Schlacke ab und verwandle sie wieder in Blei zurück. Es ist klar, daß diese Theorie einige der beobachteten Tatsachen erklärte, und daher fand sie schnell allgemeine Aufnahme. Nun entdeckten aber der französische Physiker Jean Rey, der englische Gelehrte Robert Boyle und andere, daß die Metalle, wenn sie durch Erhitzen in erdige

Pulver verwandelt werden, an Gewicht zunehmen. Es zeigte sich also die merkwürdige Tatsache, daß das Blei an Gewicht zunimmt, wenn es einen seiner Bestandteile, nämlich „Phlogiston“, verliert, während man doch annehmen müßte, daß es dadurch auch an Gewicht abnimmt. Aus dieser Schwierigkeit fand man einen geistreichen Ausweg. „Wir wissen“, so sagte man, „daß das Gewicht der Körper der Anziehungskraft der Erde zuzuschreiben ist; es ist ja nicht unmöglich, daß gerade das Phlogiston von der Erde abgestoßen, anstatt angezogen wird, und in diesem Falle würde ein Körper tatsächlich schwerer, anstatt leichter, wenn er Phlogiston verliert.“ Ein anderer Einwand, der gegen diese Theorie erhoben wurde, war der, daß z. B. eine Kerze, die gewiß reich an Phlogiston ist, ausgeht, wenn man sie unter einer Glasglocke brennen läßt, d. h. wenn der Zutritt von Luft ausgeschlossen wird. „Natürlich“, sagten die Phlogistonisten, „dies geschieht, weil das Phlogiston nicht entweichen kann.“ Da diese Theorie eine glaubwürdige Erklärung für den Vorgang der Verbrennung gab, wurde sie allgemein angenommen und erhielt sich bis zum Ende des 18. Jahrhunderts.

Die Erkenntnis hatte allgemein Boden gefaßt, daß das Wissen nur durch Versuche, mögen sie zu einem positiven oder negativen Resultate führen, erlangt werden kann. Francis Bacon, Lord Verulam, schrieb am Ende des 16. Jahrhunderts: „Die rechte Art des Versuchens ist nicht die, daß der Mensch im Dunkeln herumtappt und durch Zufall seinen Weg zu finden sucht, anstatt abzuwarten, bis es tagt oder selbst das Licht zu entzünden . . . . . Man beginne mit einer geordneten — nicht chaotischen — Zusammenstellung der Tatsachen, ziehe aus diesen die Schlüsse und entwerfe darnach wieder die Pläne zu neuen Experimenten.“ Es wurde zu jener Zeit eine große Anzahl von Versuchen über den Einfluß der Wärme auf verschiedene Körper, sowohl auf einzelne Körper, wie auch auf

Mischungen, angestellt. Boyle führte das Wort „Analyse“ ein für die Fertigkeit, eine Substanz in Gegenwart einer andern nachzuweisen. Er trat ferner dafür ein, daß das Wort „Element“ nur im Sinne von Bestandteil und nicht von Eigenschaft eines Körpers zu gebrauchen sei. Er stellte viele Versuche an und führte systematisch den Ratschlag Bacons aus. Auf diese Weise erlangte die Kenntnis von Tatsachen eine immer größere Ausdehnung, und die Theorien erhielten eine wirkliche Basis. Priestley, einem Geistlichen in Birmingham, England, verdanken wir die Entdeckung einer großen Zahl von Gasen, und auch sein Zeitgenosse Scheele, ein schwedischer Apotheker, hat die Chemie in dieser Hinsicht bereichert. Die Entdeckung des Sauerstoffs im Jahre 1774 wurde gleichzeitig von diesen beiden berühmten Männern gemacht.

Es wurde damals allgemein angenommen, daß alle Gase, oder, wie man sie nannte, „Luftarten“, nur Modifikationen der atmosphärischen Luft seien, und es kam vor, daß Luft, weil sie nicht greifbar ist, nur für eine besondere Form des Nichts gehalten wurde. In der Mitte des 18. Jahrhunderts stellte zum erstenmal Joseph Black, Professor der Chemie in Edinburgh, Kohlensäuregas, oder, wie er es nannte, „fixe Luft“ rein dar. Er bestimmte den Gewichtsverlust, welchen die Verbindung dieses Gases mit Magnesia beim Erhitzen erleidet, und zeigte, daß er dem Entweichen des Gases zuzuschreiben sei; es gelang ihm nämlich, dasselbe aufzufangen und das Magnesiumkarbonat wieder herzustellen, welches dann nahezu dasselbe Gewicht zeigte, das es vorher gehabt hatte. Trotz dieser Entdeckung im Jahre 1756 erhielt sich noch allgemein die Lehre, daß die Substanzen beim Verbrennen ihren Bestandteil „Phlogiston“ verlieren. Erst dem französischen Chemiker Lavoisier verdanken wir die richtige Erklärung des Verbrennungsvorganges. Priestley teilte im Herbst 1774 Lavoisier seine Endeckung des

Sauerstoffs mit, welchen er, entsprechend den damals herrschenden Anschauungen, als „dephlogistisierte Luft“ bezeichnete. Lavoisier wiederholte einen Versuch, den vorher Boyle ausgeführt hatte, indem er metallisches Zinn in einem geschlossenen Gefäße auf Rotglut erhitzte. Es ergab sich weder eine Gewichtszunahme noch -Abnahme, obwohl das Zinn teilweise in „Kalk“ umgewandelt war. Wenn er dann Luft in das Gefäß ließ, so zeigte sich eine Gewichtszunahme, die nahezu gleich dem Gewicht war, um welches das Zinn durch die Umwandlung in den „Kalk“ schwerer geworden war. Hieraus ergab sich klar, daß die Gewichtszunahme der Absorption eines Teiles der Luft durch das heiße Zinn zuzuschreiben war. Später zeigte er noch, daß die Gewichtszunahme ihren Grund in der Absorption von Priestleys „dephlogistisierter Luft“ habe, welche, wie Priestley nachgewiesen hatte, ein Fünftel der gewöhnlichen Luft beträgt. Im Jahre 1777 veröffentlichte Lavoisier schließlich folgende Thesen:

1. Die Körper brennen nur in reiner Luft.
2. Diese Luft wird bei der Verbrennung verbraucht, und die Gewichtszunahme des verbrennenden Körpers ist äquivalent der Gewichtsabnahme der Luft.
3. Der brennbare Körper wird gewöhnlich durch seine Vereinigung mit reiner Luft in eine Säure, die Metalle dagegen in „Kalke“ verwandelt.

Sauerstoff. — Diese letzte These erklärt den Namen Oxygène, zu deutsch Sauerstoff, den Lavoisier dem von Priestley und Scheele entdeckten Gase gab. Oxygène leitet sich von zwei griechischen Worten ab und bedeutet „Säurebildner“. Die Verbindungen dieses Körpers nannte er „Oxyde“; überhaupt verdanken wir ihm die jetzt allgemein gebräuchliche Nomenklatur. Noch vor Ende des Jahrhunderts hatten seine Lehren fast allgemeine Annahme gefunden.

Das Wort „Analyse“ ist, wie schon erwähnt, von Boyle vorgeschlagen worden und bezeichnet die Bestimmung der Zusammensetzung eines Körpers. Boyle selbst, sowie andere Chemiker, besonders Black, versuchten während des 17. und in der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts quantitative Analysen auszuführen. Priestley und Scheele hatten mit ihren Bemühungen, den Gehalt der Luft an Sauerstoff festzustellen, nur teilweise Erfolg. Erst als Lavoisier die meisten Chemiker überzeugt hatte, daß Sauerstoff eine Substanz ist und nicht nur das Gegenteil einer solchen, nämlich die Abwesenheit von Phlogiston bedeutet, gelang es genaue, quantitative Bestimmungen auszuführen. Gegen Ende des 18. Jahrhunderts waren schon viele ziemlich zuverlässige Daten gesammelt.

Verbindungsverhältnisse. — Hauptsächlich durch die Arbeiten zweier deutschen Chemiker, Wenzel und Richter, wurde bekannt, daß immer, wenn eine Säure, z. B. Schwefelsäure oder Essig, mit einer Base, wie Pottasche, gemischt und „neutralisiert“ wird, wie der Ausdruck lautet, d. h. wenn man so lange Pottasche zur Säure fügt, bis sie die Farbe gewisser vegetabilischer Extrakte nicht mehr verändert und ihren scharfen Geschmack verloren hat — dasselbe Gewicht der Base erforderlich ist, um dasselbe Gewicht Säure zu neutralisieren. Es wurden auch noch andere Beispiele für eine offenbare Konstanz der Verbindungsverhältnisse zwischen den einzelnen Bestandteilen einer Substanz beobachtet, doch waren die analytischen Verfahren noch sehr wenig vollkommen und daher die Resultate durchaus nicht immer übereinstimmend. Dies war auch mit ein Grund dafür, daß Graf Berthollet, ein Zeitgenosse Lavoisiers, in seinen im Jahre 1803 veröffentlichten „Untersuchungen über die Gesetze der Affinität“ die Behauptung aussprach, daß die Zusammensetzung chemischer Verbindungen veränderlich und nicht konstant sei, daß sie nur von den Umständen abhänge, so z. B. in welchen

Verhältnissen bei der Bildung der Verbindung die einzelnen Substanzen vorhanden sind, ferner von der Temperatur und davon, ob der entstandene Körper unlöslich ist u. s. w. Berthollets Behauptung wurde von seinem Landsmanne Proust bekämpft, welcher durch recht genaue Analysen, die er während des acht Jahre dauernden Streites ausführte, die Richtigkeit der Lehre von den konstanten Gewichtsverhältnissen bewies. Im Verlaufe seiner Arbeiten fand er jedoch, daß in gewissen Fällen zwei Elemente mehr als eine Verbindung miteinander bilden können. Zinn z. B. verbindet sich mit Sauerstoff in zwei Verhältnissen, beide Verbindungen sind fest und beständig; Eisen gibt mit Schwefel in gleicher Weise zwei Verbindungen. Wohl die genauesten Untersuchungen jener Zeit sind von Henry Cavendish ausgeführt worden. Er entdeckte, daß Wasser eine Verbindung von Sauerstoff mit einem anderen Gase sei, welchem er daher den Namen „Hydrogenium", Wasserstoff, gab, und er bestimmte das Verhältnis dieser beiden Bestandteile mit großer Genauigkeit. Er fand, daß zwei Volume Wasserstoff sich immer mit einem Volum Sauerstoff unter Bildung von Wasser vereinigen, wobei weder Wasserstoff noch Sauerstoff übrig bleiben. Infolge der damaligen Art und Weise, die Zusammensetzung einer Verbindung auszudrücken, wurde jedoch die Beziehung zwischen den Verhältnissen der einzelnen Bestandteile nicht richtig erkannt. So bestimmte Proust die Zusammensetzung der zwei Oxyde des Zinns und des Kupfers und drückte seine Resultate in Prozenten aus:

	Kupfer-oxydul	Kupfer-oxyd	Zinn-oxydul	Zinn-dioxyd
Metall . . .	86,2	80	87	78,4
Sauerstoff . .	13,8	20	13	21,6
	100,0	100	100	100,0

Hätte er durch eine einfache Proportion berechnet, wieviel Sauerstoff sich mit demselben Gewicht Kupfer

und Zinn in beiden Fällen verbindet, so würde er gefunden haben, daß das Verhältnis des Sauerstoffs im Kupferoxydul zu dem im Kupferoxyd sich verhält wie 13,8 zu 21,5 und bei den beiden Oxyden des Zinns wie 13 zu 24. Die genauen Zahlen sind:

	Kupfer-oxydul	Kupfer-oxyd	Zinn-oxydul	Zinn-dioxyd
Metall . .	88,8	79,9	88,2	78,9
Sauerstoff.	11,2	20,1	11,8	21,1
	100,0	100,0	100,0	100,0

Das Verhältnis sollte nämlich in beiden Fällen 1 zu 2 sein. Daß Proust dies nicht bemerkte, ist einerseits der Art und Weise zuzuschreiben, wie er seine Resultate ausdrückte, anderseits der Ungenauigkeit seiner Analysen.

John Dalton, Lehrer in Manchester, war es, der als erster im Jahre 1802 und den nächstfolgenden Jahren darauf hinwies, daß zwischen den in den einzelnen Verbindungen enthaltenen Gewichtsmengen eines Elementes, welches mit einem anderen mehr als eine Verbindung bildet, eine einfache Proportionalität besteht. In dem genannten Jahre beschrieb er Versuche „Über das Verhältnis der verschiedenen Gase in der Atmosphäre" und sagte dann: „Die Elemente des Sauerstoffs können sich mit einer bestimmten Menge salpetrigen Gases verbinden oder mit der doppelten Menge, aber nicht mit einer dazwischen liegenden Menge." Er zeigte später dieselbe Tatsache bei Betrachtung der Zusammensetzung zweier Kohlenwasserstoffe, nämlich des Sumpfgases und des ölbildenden Gases. Das erstere enthält doppelt so viel Wasserstoff als das letztere im Verhältnis zu demselben Gewicht Kohlenstoff.

Die Gesetze über die Verhältnisse, in denen sich die verschiedenen Elemente verbinden, werden daher gewöhnlich Daltons Gesetze genannt; sie lauten:

Daltons Gesetze. — Das Gesetz der bestimmten Proportionen: Wenn zwei oder mehr Elemente sich miteinander zu einer Verbindung vereinigen, so geschieht das in bestimmten Gewichtsverhältnissen.

Das Gesetz der multiplen Proportionen: Wenn zwei Elemente mehr als eine Verbindung miteinander bilden, so erfolgt diese Vereinigung in einfachen multiplen Proportionen.

Wenn z. B. mit A und B die absoluten Gewichte zweier Elemente bezeichnet werden, so sind die Verhältnisse, in denen sie sich miteinander verbinden können: $A:B$, $A:2\,B$, $A:3\,B$, oder $2\,A:B$, $2\,A:3\,B$, $3\,A:2\,B$ u. s. w.

Dalton hat jedoch nicht nur diese Tatsachen festgestellt, sondern auch eine Hypothese aufgestellt, um sie zu erklären. Er stützte sich hierbei auf die alte Anschauung, daß alle Dinge, die wir um uns sehen, aus Atomen bestehen. Diese Auffassung war sicherlich schon im 4. Jahrhundert vor Christi Geburt bekannt und ist in den Schriften der griechischen Philosophen zu finden. Die Theorie lautet in der Form, welche ihr Dalton gab, folgendermaßen: Alle Verbindungen bestehen aus Atomen der Elemente, die miteinander verbunden sind. Ein Atom ist ein unteilbares (wörtlich „nicht zerschneidbares“) Teilchen, oder genauer, ein Teilchen, welches jeder weiteren Teilung widersteht. Jedes Atom hat sein eigenes bestimmtes Gewicht, aber es gibt keine Methode, dasselbe in einer direkten Weise zu bestimmen (denn die Atome sind unendlich klein), wir müssen uns damit begnügen, ihre relativen Gewichte festzustellen. Dies ist möglich, wenn wir das Verhältnis bestimmen, in welchem sie in ihren Verbindungen enthalten sind. Da wir wissen, daß Wasser aus Sauerstoff und Wasserstoff besteht, so können wir, falls das kleinste Wasserteilchen aus einem Atom jedes dieser Elemente besteht, die relativen Atomgewichte be-

stimmen, wenn wir das Gewichtsverhältnis finden, in welchem diese Elemente miteinander verbunden sind. Man fand, daß acht Gewichtsteile Sauerstoff sich mit einem Gewichtsteile Wasserstoff verbinden und neun Gewichtsteile Wasser bilden; wenn also Wasser aus je einem Atom Sauerstoff und Wasserstoff besteht, ist ein Atom Sauerstoff achtmal so schwer, als ein Atom Wasserstoff, und ein Atom Wasser neunmal so schwer.

Wir müssen uns hüten, diese Hypothese mit den Tatsachen zu verwechseln, auf welche sie gegründet ist. Obgleich Daltons Zeitgenossen die Richtigkeit der Tatsachen anerkannten, waren sie in vielen Fällen doch nicht mit seiner Theorie einverstanden. Sir Humphry Davy gebrauchte das Wort „Proportion“ an Stelle von „Atom“, und Dr. Wollaston wählte dafür das Wort „Äquivalent“. Selbst wenn man das Vorhandensein von Atomen zugibt, ist doch die Bestimmung ihrer relativen Gewichte nicht so einfach, als es auf den ersten Blick scheinen könnte. Auf welche Weise sollte man von den vielen Verbindungen diejenige herausfinden, welche nur ein Atom jedes Elementes enthält? Die beiden Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, mit deren Hilfe Dalton sein Gesetz veranschaulicht hat, geben ein gutes Beispiel für diese Schwierigkeit. Während das eine derselben, das Sumpfgas, aus einem Gewichtsteil Wasserstoff und drei Gewichtsteilen Kohlenstoff besteht, ist das andere, das „ölbildende Gas“, eine Verbindung von einem Teil Wasserstoff und sechs Teilen Kohlenstoff. Welche von beiden enthält nur ein Atom von jedem Element? Ist es die erstere, dann ist ein Atom Kohlenstoff dreimal so schwer als ein Atom Wasserstoff, ist es die letztere, dann ist es sechsmal so schwer. Dalton erkannte recht gut diese Schwierigkeit, aber er konnte kein Mittel finden, sie zu überwinden.

Hier führten hauptsächlich die Experimentalarbeiten von Joseph Louis Gay-Lussac, Professor der Chemie

an der École Polytechnique in Paris, und P. L. Dulong und T. A. Petit, ersterer Direktor und letzterer Professor an derselben Schule, auf den rechten Weg. Gay-Lussac wurde durch den berühmten Forscher Humboldt darauf aufmerksam gemacht, daß sich Wasser durch Vereinigung von einem Volum Sauerstoff mit zwei Volumen Wasserstoff bilde, und dieser Anregung folgend, entdeckte er, daß auch andere Gase sich in sehr einfachen Volumverhältnissen vereinigen. Wir werden später viele Beispiele hierfür kennen lernen.

Gay-Lussacs Volumgesetz. — Gay-Lussacs Entdeckung lautet in Form eines Gesetzes folgendermaßen: Die Gewichte gleicher Volume von gasförmigen einfachen Körpern oder Verbindungen sind proportional ihren Verbindungsgewichten (nach Daltons Bezeichnung, ihren Atomgewichten) oder einem Vielfachen derselben. Dieses Gesetz mußte offenbar eine einfache Beziehung zu Daltons Gesetz haben. Aber da gab es eine offenbare Schwierigkeit, die es erst Amadeo Avogadro, Professor der Physik in Turin, im Jahre 1811 zu überwinden gelang. Die Schwierigkeit ist folgende:

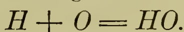
Es soll ein gegebenes Volum, sagen wir 1 Liter, mit Sauerstoff gefüllt sein; wir wollen annehmen, daß dieses Volum eine sehr große, aber unbekannte Zahl Sauerstoffatome enthält, die wir n nennen wollen. Wenn wir diesen Sauerstoff mit dem doppelten Volum, also mit 2 Litern Wasserstoff mischen und die Gase sich verbinden lassen (dies geschieht, z. B., indem man einen elektrischen Funken durch die Mischung schlagen läßt), so entsteht nur Wasser, und keines der beiden Gase bleibt unverbunden zurück. Nehmen wir nun an, daß n Atome Sauerstoff sich mit 2 n Atomen Wasserstoff verbinden, so werden, da nach Dalton Wasser auch aus Atomen besteht, durch Vereinigung dieser

Gase *n* Atome Wasser gebildet werden. Der Versuch zeigt aber, daß das Wasser als Dampf ein Volum hat, das gleich dem Volum des Wasserstoffs ist, aus dem das Wasser gebildet wurde, d. h. *n* Atome Wasserdampf haben also dasselbe Volum wie 2 *n* Atome Wasserstoff. Hieraus könnte man schließen, daß gleiche Gasvolume nicht eine gleiche Zahl von Atomen enthalten. Während nun einige Chemiker mit Dalton annahmen, daß Wasser aus einem Atom Sauerstoff und einem Atom Wasserstoff besteht, glaubten andere, daß sich immer zwei Atome Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff zu Wasser verbänden. Sie schlossen dies daraus, daß zwei Volume Wasserstoff sich mit einem Volum Sauerstoff verbindet, weil sie dabei als wahrscheinlich annahmen, daß gleiche Gasvolume eine gleiche Zahl Atome enthalten. Diese letztere Annahme ging von Avogadro aus, der seine Lehre durch folgende Erklärung verteidigte:

Avogadros Hypothese. — Alle Körper bestehen aus zwei Arten von Teilchen, welche beide Dalton mit Atom bezeichnete, die aber voneinander tatsächlich verschieden sind. Das kleinste Teilchen, oder nach Avogadros Benennung „Molekül", des Wassers besteht aus drei Atomen, nämlich zwei Wasserstoff- und einem Sauerstoffatom. Wasserstoffgas und Sauerstoffgas besteht aber auch aus Molekülen, von denen jedes sich aus zwei Atomen zusammensetzt. Die Verbindung dieser Elemente ist also nicht als eine Vereinigung der Atome anzusehen, wie Dalton annahm, sondern vielmehr als ein Austausch der Partner. Es verläßt ein Sauerstoffatom das andere, mit dem es verbunden war, und vereinigt sich mit zwei Atomen Wasserstoff, welche beide auch ihrerseits ihre Partner verlassen. So wechseln *n* Moleküle Sauerstoff mit 2 *n* Molekülen Wasserstoff ihre Partner und bilden 2 *n* Moleküle Wasserdampf. Während die Sauerstoff- und Wasserstoffmoleküle je zwei Atome enthalten, besteht

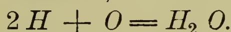
das Wassermolekül aus drei Atomen. Diese Erklärung stimmt auch mit den Tatsachen überein, denn 2 *n* Moleküle Wasserstoff und *n* Moleküle Sauerstoff enthalten zusammen 6 *n* Atome, die reagieren und 2 *n* Moleküle Wasser bilden, welche auch 6 *n* Atome enthalten, da jedes Molekül Wasser aus drei Atomen besteht.

Wenn man mit den Zeichen *H* und *O* ein Atom Wasserstoff, bezw. ein Atom Sauerstoff bezeichnet, so kann man Daltons Vorstellung von der Vereinigung dieser Elemente so wiedergeben:



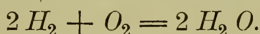
$$H + O = HO.$$

Nimmt man an, daß gleiche Gasvolume eine gleiche Zahl von Atomen enthalten, so lautet die Gleichung:



$$2H + O = H_2O.$$

Schließlich, nach Avogadros Annahme, daß die Verbindung zwischen Molekülen des Wasserstoffs und Molekülen des Sauerstoffs erfolge, von denen jedes aus zwei Atomen besteht, ist zu schreiben:



$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Erkennt man Avogadros Hypothese an, so kann man die relativen Atomgewichte bestimmen. Denn da Sauerstoff 16mal so schwer ist als Wasserstoff, und da ferner gleiche Volume dieser Gase eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten und jedes Molekül aus zwei Atomen besteht, so folgt daraus, daß ein Atom Sauerstoff 16mal so schwer als ein Atom Wasserstoff ist.

Atomgewicht. — Man drückt dies so aus, daß man sagt: Das Atomgewicht des Sauerstoffs ist 16, da das Atomgewicht des Wasserstoffs, welcher von den bekannten Elementen das niedrigste Atomgewicht hat, als Einheit gewählt wurde.

Das relative Gewicht eines Moleküls kann ebenfalls berechnet werden. Als Beispiel wollen wir das Molekulargewicht des Wasserdampfes berechnen. Der Versuch zeigt, daß ein gegebenes Wasserdampfvolum neunmal so

schwer ist als ein gleiches Volum Wasserstoff bei derselben Temperatur und demselben Druck. Da gleiche Gasvolume eine gleiche Zahl von Molekülen enthalten, ist ein Molekül Wasserdampf neunmal so schwer als ein Molekül Wasserstoff. Da schließlich ein Molekül Wasserstoff aus zwei Atomen besteht, ist also ein Wasserdampfmolekül 18mal so schwer als ein Atom Wasserstoff.

Molekulargewichte. — Man drückt dies gewöhnlich in der Form aus, daß man sagt: Das Molekulargewicht des Wassers ist 18. Das Wassermolekül besteht aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff, mithin ist sein Gewicht gleich der Summe der Gewichte der einzelnen, das Molekül bildenden Atome, nämlich $(2 \times 1) + 16 = 18$.

Gesetz von Dulong und Petit. — Wir wollen nun die Entdeckung von Dulong und Petit betrachten, auf welche oben schon hingewiesen wurde. Diese beiden Forscher veröffentlichten im Jahre 1819 die Entdeckung, daß die Atome einfacher Körper oder von Elementen gleiche Wärmekapazität haben. Wir müssen hier zunächst erwähnen, daß gleiche Gewichtsmengen verschiedener Körper verschiedene Wärmemengen erfordern, wenn man ihre Temperatur um dieselbe Anzahl von Graden erhöhen will. Wenn wir die Wärmemenge, die nötig ist, um die Temperatur eines Grammes Wasser von 0^0 auf 100^0 zu erhöhen, gleich 1 setzen, so ist nur ein Neuntel derselben nötig, um ein gleiches Gewicht Eisen von 0^0 auf 100^0 zu erwärmen. Oder, mit anderen Worten, während die spezifische Wärme oder Wärmekapazität des Wassers gleich 1 ist, ist diejenige des Eisens nur ein Neuntel, d. i. 0,112. Die Wärmemenge, die nötig ist, um die Temperatur eines Grammes Wasser um 1^0 zu erhöhen, wird Wärme-Einheit oder Kalorie genannt. Manchmal wird auch eine Einheit gebraucht, welche hundertmal so groß ist, das ist die Wärmemenge, die erforderlich ist, um 1 g

Wasser von 0 ⁰ auf 100 ⁰ zu erwärmen, die sogen. „große Kalorie". Die Entdeckung von Dulong und Petit bestand nun darin, daß sie fanden, wenn man von verschiedenen festen Elementen Gewichtsmengen nimmt, die den Atomgewichten proportional sind, so braucht man annähernd dieselben Wärmemengen, um ihre Temperatur um dasselbe Intervall zu erhöhen. Die folgende Tabelle, welche einige der von Dulong und Petit enthaltenen Resultate zeigt, erläutert diese Tatsache:

Element	Atomgewicht	Spez. Wärme	Atomwärme
Wismut . .	208	0,0288	6,0
Blei . . .	207	0,0293	6,0
Gold . . .	197	0,0298	5,8
Platin . .	195	0,0314	6,1
Silber . .	108	0,0570	6,1
Kupfer . .	63	0,0952	6,0
Eisen . . .	56	0,1138	6,4
Schwefel .	32	0,1776	5,7

Wenn die spezifische Wärme die Wärmemenge, die erforderlich ist, um 1 g dieser Körper um einen Grad zu erwärmen, ausgedrückt in Wärme-Einheiten, darstellt, so sind die Atomwärmen des Wismuts, Bleis, Goldes u. s. w., Wärmemengen, die erforderlich sind, um 208 g Wismut, bezw. 207 g Blei und so fort um einen Grad zu erwärmen, ausgedrückt in derselben Wärme-Einheit. Man sieht aus der Tabelle, daß die Atomwärmen alle nahezu gleich sind.

Obgleich diese Entdeckung offenbar deutlich einen Weg zeigte, die Atomgewichte der Elemente zu finden, geriet sie in Vergessenheit, und wurde erst durch Canizzaro, noch heute Professor der Chemie in Rom, im Jahre 1858 wieder ans Licht gezogen. Er wies darauf hin, daß man durch die Analyse einer Verbindung, z. B. eines Oxydes, nur das „Äquivalent" des Elementes

erfahren könne. Da manche Elemente, wie z. B. Eisen, mit anderen Elementen, wie Sauerstoff und Chlor, mehr als eine Verbindung bilden, müssen sie auch mehr als ein Äquivalent haben. Anderseits kann aber nach der Atomhypothese jedes Atom nur ein bestimmtes Gewicht haben. Das Atomgewicht eines Elementes läßt sich also in solchen Fällen nicht durch Analyse allein bestimmen, man kann es aber dann mit Hilfe seiner spezifischen Wärme oder der Dichte seiner gasförmigen Verbindungen berechnen. Wir wollen für beide Methoden je ein konkretes Beispiel betrachten.

Die Analyse zweier Sauerstoffverbindungen des Eisens gibt folgende Resultate:

	Eisenoxydul	Eisenoxyd
Eisen	77,77	70,00
Sauerstoff	22,22	30,00
	99,99	100,00

Äquivalent. — Nun verbindet sich 1 g Wasserstoff mit 8 g Sauerstoff zu Wasser[1]), daher wird 8 als das Äquivalent des Sauerstoffs bezeichnet. Die Definition lautet nämlich: Ein Äquivalent ist die Menge eines Elementes, welche sich mit einem Gewichtsteil Wasserstoff verbinden oder an dessen Stelle treten kann. Im Eisenoxydul sind 22,22 g Sauerstoff mit 77,77 g Eisen verbunden, mithin werden sich 8 g Sauerstoff mit $\frac{77,77 \times 8}{22,22} = 28$ g Eisen verbinden. Im Eisenoxyd kommen auf 8 g Sauerstoff $\frac{70 \times 8}{30} = 18,66$ g Eisen. Das Äquivalent des Eisens im Eisenoxydul ist

1) Dieses Gewichtsverhältnis ist nur annähernd genau, siehe S. 82.

also 28, im Eisenoxyd 18,66. Nun lautet die Frage: „Wie groß ist das Atomgewicht des Eisens?“ Wir haben gesehen, daß die spezifische Wärme des Eisens 0,1138 ist und die des festen Wasserstoffs kann vielleicht zu 6 berechnet werden. Da die spezifischen Wärmen der Elemente umgekehrt proportional ihren Atomgewichten sind, können wir die Proportion aufstellen:

Spez. Wärme des Eisens		Spez. Wärme des Wasserstoffs		Atomgewicht des Wasserstoffs		Atomgewicht des Eisens
0,1138	:	6	=	1	:	52,7

Die Zahl 52,7 ist annähernd 2×28 und $3 \times 18,66$; diese Produkte geben 56. Es muß daran erinnert werden, daß das Gesetz von Dulong und Petit nicht genau, sondern nur annähernd gilt. Es wird also 56 als das Atomgewicht des Eisens angenommen.

Das Element Schwefel bildet eine Verbindung mit Wasserstoff, welche folgende Zusammensetzung hat:

Schwefel	94,12 %
Wasserstoff	5,88 „
	100,00 %

Dieses Gas ist 17,1 mal so schwer als Wasserstoff, d. h. ein Molekül Schwefelwasserstoff ist 17,1 mal so schwer als ein Molekül Wasserstoff. Da nun angenommen wird, daß ein Molekül Wasserstoff aus zwei Atomen besteht, ist ein Molekül Schwefelwasserstoff 34,2 mal so schwer als ein Atom Wasserstoff. Wenn nun der Schwefelwasserstoff aus einem Atom Wasserstoff und einem Atom Schwefel bestehen würde, müßte das Atomgewicht des Schwefels gleich seinem Äquivalent sein, nämlich $\frac{94,12}{5,88}$ = 16. Enthält er dagegen zwei Atome Wasserstoff, so muß das Atomgewicht des Schwefels $\frac{94,12 \times 2}{5,88} = 32$ sein. Die erste Annahme ist unmöglich, denn dann würde das

Molekulargewicht des Schwefelwasserstoffs 16 + 1 = 17 sein, während es doch zu 34,2 gefunden wurde. Sind dagegen zwei Atome Wasserstoff im Schwefelwasserstoff, so würde das Molekulargewicht 32 + 2 = 34 sein. Dies ist annähernd die gefundene Zahl 34,2. Nun wäre es noch möglich, daß das Schwefelwasserstoffmolekül zwei Atome Wasserstoff und zwei Atome Schwefel enthält, in welchem Falle das Atomgewicht des Schwefels doch 16 wäre. Es sind jedoch noch viele andere gasförmige oder vergasbare Verbindungen des Schwefels bekannt, und bei keiner derselben kann man nach dem Molekulargewicht weniger als 32 Teile Schwefel auf einen Teil Wasserstoff oder dessen Äquivalent eines anderen Elementes annehmen. Es muß daher als unwahrscheinlich betrachtet werden, daß das Atomgewicht des Schwefels weniger als 32 beträgt. Außerdem folgt auch aus der Bestimmung der spezifischen Wärme, daß 32 der richtige Wert ist.

Isomorphismus. — Eine dritte Methode für eine genaue Atomgewichtsbestimmung eines Elementes wurde im Jahre 1819 von Eilhard Mitscherlich, damals Professor in Berlin, vorgeschlagen. Wenn zwei Substanzen in genau derselben Kristallform kristallisieren, so nennt man sie isomorph. Es ist oft der Fall, daß solche Verbindungen einander chemisch ähnlich sind, d. h. dieselbe Zahl von Atomen enthalten und einander auch physikalisch völlig gleichen. So gibt es eine große Klasse von Verbindungen, welche „Alaune“ heißen und Doppelverbindungen von Sulfaten zweier Metalle sind. Der gewöhnliche Alaun ist ein Aluminium-Kaliumsulfat, das in achtseitigen, regulären Figuren, „Oktaeder“ genannt, kristallisiert. Als das seltene Metall Gallium entdeckt worden war, fand man, daß es auch einen „Alaun“ bildet, ein Gallium-Kaliumsulfat, das in Oktaedern kristallisiert und in seinen Eigenschaften dem gewöhnlichen Alaun gleicht. Mitscherlich hatte nun festgestellt, daß immer, wenn

ein Element die Stelle eines anderen in einen isomorphen, chemisch gleichartigen Kristall vertritt, die Substitution so erfolgt, daß ein Atom des einen Elementes ein Atom des anderen ersetzt. Wenn also das Atomgewicht des einen Elementes bekannt ist, wird das Gewicht des anderen Elementes, welches das erste verdrängt, proportional seinem Atomgewicht sein. In dem oben erwähnten Falle fand man, daß 27,1 Gewichtsteile Aluminium durch 69,9 Teile Gallium ersetzt werden. Da nach einer der früher beschriebenen Methoden das Atomgewicht des Aluminiums mit 27,1 gefunden worden war, so folgte daraus, daß das Atomgewicht des Galliums 69,9 ist. Also auch der Isomorphismus gibt uns Anzeichen für die Größe des Atomgewichts, aber diese Methode muß mit Vorsicht angewendet werden, denn es kann vorkommen, daß zwei Verbindungen dieselbe Zahl von Elementen in den gleichen Verhältnissen enthalten, auch in derselben Form kristallisieren und trotzdem die Methode von Mitscherlich auf sie nicht angewendet werden kann.

Kapitel II.

Gasdruck und osmotischer Druck. — Gesetze von Boyle, Gay-Lussac, Pfeffer und Raoult.

Wenn wir den modernen Anschauungen entsprechend, annehmen, daß die Materie aus sehr kleinen Teilchen, Moleküle genannt, besteht, so muß auch zugegeben werden, daß die Entfernung zwischen diesen kleinsten Teilchen sehr verschieden sein wird, je nachdem die Materie fest, flüssig oder gasförmig ist. Wenn 1 ccm Wasser von 100 ^{0} durch Erhitzen in Dampf von derselben Temperatur übergeführt wird, so dehnt er sich auf 1700 ccm aus. 1 ccm flüssigen Sauerstoffs, gemessen bei seinem Siedepunkte — 182 ^{0}, verwandelt sich in 266 ccm Sauerstoffgas von derselben Temperatur. Wenn also eine Materie ihren Zustand ändert, indem sie von dem flüssigen oder festen Zustand in den gasförmigen übergeht, so geschieht das mit einer bedeutenden Volumvergrößerung. Es ist daher zu erwarten, daß die Moleküle eines Gases, da sie so viel weiter von einander entfernt sind, als die eines flüssigen oder festen Körpers, viel leichter dem Druck nachgeben und bei Erhöhung des Druckes ihr Volum viel stärker verringern werden, als jene. Man findet auch, was ja vorauszusehen ist, daß die Ausdehnung eines Gases bei einer bestimmten Temperaturerhöhung viel größer ist, als die eines festen oder flüssigen Körpers.

Boyles Gesetz. — Das Gesetz, welches die Zusammendrückbarkeit der Gase betrifft, ist von Boyle entdeckt worden. Es lautet: Bei konstanter Temperatur ist das Volum aller Gase umgekehrt pro-

portional dem Druck. Wenn der Atmosphärendruck, welcher am Meeresniveau pro Quadratcentimeter Erdoberfläche gleich 1033 g ist, verdoppelt wird, so wird das Volum eines gegebenen Gewichtes Luft oder eines anderen Gases auf die Hälfte verringert; verdreifacht man den Druck, so sinkt das Volum auf ein Drittel des Anfangswertes u. s. w. Da eine Quecksilbersäule von 1 qcm Querschnitt 76 cm lang sein muß, damit ihr Gewicht 1033 g beträgt, so nimmt man 76 cm als die „normale" Barometerhöhe an. Wenn die Höhe des Quecksilbers in einem Meßapparat oder „Manometer" 152 cm statt 76 cm beträgt, so wird der Druck, welcher dieses Steigen der Quecksilbersäule bewirkt hat, das Volum eines Gases, das ihm ausgesetzt wird, auf die Hälfte verringern.

Gay-Lussacs Gesetz. — Das Gesetz, welches den Einfluß der Temperatur eines Gases auf sein Volum betrifft, wurde von Gay-Lussac und, unabhängig von diesem, auch von Dalton entdeckt, es wird jedoch allgemein dem ersteren zugeschrieben. Es lautet: Bei konstantem Druck wächst das Volum eines Gases, gemessen bei 0 ^{0}, um $^1/_{273}$ für eine Erhöhung der Temperatur um je einen Grad. Oder 1 Volum Gas von 0 ^{0} wird 1,00367 Volume bei 1 ^{0}, 1,0367 Volume bei 10 ^{0}, 1,367 Volume bei 100 ^{0} und so fort. Allgemein gesprochen, wenn t die Temperatur ist, so wird das Gasvolum 1 zu 1 + 0,00367 t, wenn es von 0 ^{0} auf t^0 erwärmt wird.

Aus diesen zwei Gesetzen, dem Boyleschen und dem Gay-Lussacschen, kann ein drittes abgeleitet werden, welches lautet: Wenn das Volum eines Gases konstant gehalten wird, so wächst, wenn die Temperatur um einen Grad erhöht wird, der Druck um $^1/_{273}$ des Anfangswertes bei 0 ^{0}. Dies wird durch folgende Überlegung klar. Wenn 1 Volum eines Gases von 0 ^{0} auf 1 ^{0} erwärmt wird, so wächst dasselbe

auf 1,00367 Volume. Um dieses Volum wieder auf den ursprünglichen Wert zu reduzieren, muß der Druck um 0,00367 der ursprünglichen Größe erhöht werden. Wenn der Anfangsdruck dem Druck einer Quecksilbersäule von 76 cm entsprach, mußte er jetzt auf 76 + (76 × 0,00367) cm oder auf 76,279 cm erhöht werden, damit das Gas wieder das Anfangsvolum 1 einnimmt. Dieselbe Überlegung gilt auch, wenn das Gas abgekühlt, statt erhitzt wird, nur daß natürlich dann der Druck abnehmen wird, anstatt zu wachsen. Hieraus folgt, daß die Gase, wenn eine Temperatur von 273 ⁰ unter 0 erreicht werden könnte, dann keinen Druck mehr ausüben würden. Diese Temperatur von — 273 ⁰ wird als der „absolute Nullpunkt" bezeichnet. Eine so niedrige Temperatur ist bisher noch nicht erreicht worden, ja es ist sicher, daß alle Gase sich schon in Flüssigkeiten oder feste Körper verwandelt haben würden, bevor diese Temperatur erreicht ist. Trotzdem dient uns — 273 ⁰ als der Nullpunkt der „absoluten Temperaturskala". Gay-Lussacs Gesetz kann daher so gefaßt werden: Bei konstantem Drucke wächst das Volum eines Gases proportional der absoluten Temperatur, und ferner, bei konstantem Volum wächst der Druck eines Gases proportional der absoluten Temperatur. Denn 0 ⁰ C. entspricht 273 ⁰ der absoluten Temperaturskala, 273 Gasvolume werden 274, wenn die Temperatur von 273 ⁰ auf 274 ⁰ der absoluten Temperatur erhöht wird. In gleicher Weise wird der Gasdruck im Verhältnis von 273 zu 274 wachsen, wenn die absolute Temperatur von 273 ⁰ auf 274 ⁰ erhöht wird.

Diffusionsdruck. Wenn ein fester Körper in einer Flüssigkeit gelöst wird, z. B. Zucker in Wasser, so müssen sich natürlich die Teilchen des Zuckers — seine Moleküle — mehr oder weniger voneinander trennen, je nachdem mehr oder weniger Wasser hinzugefügt wird. Man hat bemerkt, daß der Zucker, wenn er in Wasser ge-

schüttet und nicht aufgerührt wird, sich am Boden des Gefäßes löst und die konzentrierte Zuckerlösung sich allmählich mit der darüber stehenden Wasserschicht mischt, bis nach einiger Zeit der Zucker in der ganzen Lösung gleichmäßig verteilt ist. In derselben Weise dringt ein schweres Gas, z. B. Kohlensäuregas, wenn es sich in einem offenen Gefäß befindet, allmählich in die darüber stehende leichtere Luft. Dieser Vorgang des Mischens zweier Flüssigkeiten oder Gase wird „Diffusion“ genannt. Man nimmt jetzt allgemein an, daß der Druck, welchen ein Gas auf die Wände des Gefäßes, in dem es sich befindet, ausübt, von den Stößen herrührt, welche die Moleküle desselben gegen die Wände ausüben. Da die Moleküle äußerst zahlreich sind, und eine sehr große Geschwindigkeit haben, entweichen sie aus dem offenen Gefäße, so daß sogar ein schweres Gas, wie Kohlensäure, nach oben in ein leichteres Gas, und in gleicher Weise ein leichtes Gas, wie Wasserstoff, nach unten in ein schweres Gas entweicht, infolge der unaufhörlichen Bewegung seiner Moleküle. Die Tatsache, daß die Zuckermoleküle, welche durch das Lösen in Wasser selbst zur Flüssigkeit werden, aufwärts steigen und das leichtere Wasser durchdringen, zeigt, daß sie ebenfalls in Bewegung sind. Die geringe Geschwindigkeit dieser Diffusion im Vergleich mit derjenigen der Gase zeigt, daß die Bewegung der gelösten Teilchen durch die Wassermoleküle, mit denen sie fortwährend zusammenstoßen, stark gehindert wird. Genau so wie die Bewegung der Gasmoleküle einen Druck erzeugt und verursacht, daß das Gas durch eine Öffnung entweicht, so kann man annehmen, daß die Bewegung der Zuckermoleküle, welche dieselben, entgegen der Anziehungskraft der Erde, durch das Wasser aufsteigen läßt, auch eine Art Druck ausübt. Sicherlich erzeugen die Wassermoleküle, mit denen die Zuckermoleküle gemischt sind, auch einen Druck derselben Art, da sie sich selbst

durch die Zuckermoleküle verteilen. Wie ist es dann möglich, den Druck, welchen der Zucker ausübt, von dem des Wassers zu unterscheiden? Ein analoger Fall bei Gasen wird uns helfen, diese Frage zu beantworten.

Daltons Gesetz der Partialdrucke. — Füllen wir ein Litergefäß mit Sauerstoffgas von 0° bei dem Atmosphärendruck von 76 cm Quecksilbersäule, so wird das Gas einen Druck auf die Gefäßwände ausüben, welcher gleich dem Atmosphärendruck ist, denn es mag, bevor das Gefäß geschlossen wird, eine Verbindung zwischen demselben und der äußeren Luft hergestellt werden, damit sich der Druck ausgleicht. Jetzt drücken wir einen halben Liter Wasserstoff vermittelst einer Druckpumpe in das Gefäß. Da Temperatur und Volum gleich bleiben, wird der Druck auf 76 + 38 cm wachsen. Fügen wir noch einen halben Liter Wasserstoff dazu, so wird der Druck doppelt so groß als der Anfangsdruck, nämlich gleich 152 cm, und leiten wir noch einen Liter Wasserstoff in das Gefäß, so wird der Druck verdreifacht. Wir können auch noch ein drittes Gas, z. B. Stickstoff, zu dem Gemisch geben, und der Druck wird proportional der zugefügten Menge steigen. Jeder Bestandteil eines Gasgemisches also übt auf die Gefäßwandung einen seiner relativen Menge proportionalen Druck aus. In der Luft z. B. ist immer der Druck des Stickstoffs, des Sauerstoffs und des Argons proportional den Mengen, in welchen diese Bestandteile darin enthalten sind, nämlich Sauerstoff 21 %, Stickstoff 78 % und Argon 1 %. Das Gesetz, welches diese Tatsachen zusammenfaßt, nennt man Daltons Gesetz der Partialdrucke. Wenn der Druck der Luft 76 cm beträgt, so ist der Druck des Stickstoffs darin $^{78}/_{100} \times 76$, der des Sauerstoffs $^{21}/_{100} \times 76$ und der des Argons $^{1}/_{100} \times 76$. Auf Flüssigkeiten läßt sich jedoch dieses Gesetz nicht anwenden. Während nämlich in manchen Fällen das Volum einer

Lösung nahezu gleich dem Volum des Lösungsmittels plus dem der gelösten Substanz ist, ist es in anderen Fällen geringer, in einigen wenigen aber größer.

Es wurde jedoch ein Mittel gefunden, durch welches es möglich ist, auch den Teildruck einer gelösten Substanz zu messen. Wir wollen als Beispiel wieder zunächst das Verhalten der Gase betrachten. Das seltene Metall Palladium ist bei hoher Temperatur durchlässig für Wasserstoff oder Helium, nicht aber für andere Gase. Wenn wir nun ein Gefäß aus Palladium herstellen, dasselbe mit einem Gase füllen, das durch dessen Wände nicht entweichen kann, z. B. mit Stickstoff von Atmosphärendruck und von hoher Temperatur, beispielsweise 300 ⁰ C., und das Gefäß mit Wasserstoffgas, auch von Atmosphärendruck, umgeben, so wird der Druck im Innern des Gefäßes infolge des Eindringens des Wasserstoffs durch die Gefäßwände, welche nur für dieses Gas durchlässig sind, auf 2 Atmosphären steigen. Das Quecksilber in dem mit dem Palladiumgefäß verbundenen Manometer wird steigen und sich auf 76 cm einstellen, woraus man sieht, daß sich der ursprüngliche Atmosphärendruck verdoppelt hat. Da der Wasserstoff bei seinem Durchgange durch die Gefäßwand nach innen oder nach außen keinen Widerstand findet, wird er so lange in das Gefäß strömen, bis der Wasserstoffdruck im Innern des Gefäßes gleich dem außerhalb desselben ist. Der Stickstoff aber, der nicht entweichen kann, übt weiterhin seinen ursprünglichen Druck von 76 cm Quecksilber aus.

Osmotischer Druck. — Der Partialdruck einer gelösten Substanz in der Lösung wird in ähnlicher Weise gemessen nach dem Verfahren des Botanikers Pfeffer. Zu diesem Zwecke war es zuerst erforderlich, eine „halbdurchlässige Membran“ zu finden, durch deren Poren das Wasser sich frei bewegen kann, welche aber undurchlässig für die gelöste Substanz ist. Ein

schleimiger Niederschlag, der durch Zusatz von Ferrocyankalium zu Kupfersulfat hergestellt wird, ist nicht durchlässig für gelösten Zucker, während Wasser frei hindurchdringt. Ein solches Diaphragma ist jedoch zu wenig widerstandsfähig, so daß es keinen Druck aushalten kann. Es gelang Pfeffer, dieses schleimige Ferrocyankupfer auf der Innenwand eines Topfes aus porösem, unglasiertem Ton niederzuschlagen und so ein Gefäß herzustellen, das durch einen Glasstopfen mittels eines Kitts abgeschlossen werden konnte. Dieser Stopfen war hohl und durch ihn stand das Gefäß in Verbindung mit einem Quecksilbermanometer. Nachdem Topf und Stopfen mit einer Zuckerlösung gefüllt waren, wurde das Manometer angeschlossen, welches so den Druck über der Flüssig keit, d. h. also den durch dieselbe ausgeübten Druck, anzeigte. Hierauf wurde der Topf in ein großes Gefäß mit Wasser getaucht, welches auf die gewünschte Temperatur erhitzt werden konnte. Man fand nun, daß das Wasser langsam durch Membran und Wand in den Topf eindrang und infolgedessen das Quecksilber im Manometer stieg. Nachdem jedoch eine bestimmte Menge eingedrungen war, hörte dieser Vorgang auf, der Druck stieg nicht weiter.

Der auf diese Weise hervorgerufene Druck wurde „osmotischer Druck“ genannt. Pfeffer hat folgende Zahlen erhalten:

Konzentration	Druck	Verhältnis
1 %	53,5 cm	53,5
2 %	101,6 „	50,8
4 %	208,2 „	52,1
6 %	307,5 „	51,3

Wenn die Masse eines Gases, welche ein bestimmtes Volum einnimmt, dadurch vermehrt wird, daß ein gleiches Gasvolum in dasselbe gepumpt wird, so wird dadurch

natürlich auch die Zahl der Moleküle verdoppelt. Der Versuch zeigt, daß dadurch in Übereinstimmung mit Boyles Gesetz auch der Druck verdoppelt wird. Die Konzentration einer Lösung wird ausgedrückt durch das Gewicht der gelösten Substanz in 100 Teilen Lösung. Die Zahlen Pfeffers zeigen nun deutlich, daß durch Verdoppelung der Zuckermoleküle in einem bestimmten Volum der Lösung auch der osmotische Druck verdoppelt wird. Derselbe wächst also proportional der Konzentration, genau wie bei Gasen.

Pfeffer hat auch bei verschiedenen Temperaturen Versuche angestellt, konnte jedoch, da der Kitt, mit dem der halbdurchlässige Topf verschlossen war, weich wurde, keine hohen Temperaturen anwenden. Folgende Tabelle zeigt einige Resultate:

Temperatur Grad C.	Absolute Temperatur Grad	Druck cm	Berechneter Druck cm
14,2 + 273	= 287,2	51,0	51,0
15,5 + 273	= 288,5	52,1	51,3
32,0 + 273	= 305,0	54,4	54,1
36,0 + 273	= 309,0	56,7	54,9

Die Resultate sind zwar nicht sehr zahlreich, aber stimmen, so weit sie reichen, ziemlich gut überein. Derartige Versuche wurden wegen der Schwierigkeit, haltbare Membrane herzustellen, nur selten ausgeführt. Die oben ausgeführte Berechnung des Druckes stützt sich auf die Annahme, daß der osmotische Druck wie der Gasdruck proportional der absoluten Temperatur zunimmt.

Einen schlagenden Beweis für die genaue Analogie zwischen osmotischem Druck und Gasdruck erhält man durch folgende Überlegung: 1 g Sauerstoff, gemessen bei 0^0 und 76 cm Druck, nimmt, wie experimentell festgestellt ist, ein Volum von 699,4 ccm ein. 32 g Sauer-

stoff bilden 1 Gramm-Molekül, da das Atomgewicht des Sauerstoffs 16 ist, und da 2 Atome Sauerstoff in einem Moleküle des Gases enthalten sind, wie wir Seite 17 gesehen haben. Das Volum von 32 g ist mithin 699,4 $\times$ 32 = 22380 ccm. Die einfachste Formel für Rohrzucker ist $C_{12} H_{22} O_{11}$; da das Atomgewicht des Kohlenstoffs 12 ist, beträgt das Molekulargewicht des Zuckers mindestens:

$$(12 \times 12) + (22 \times 1) + (11 \times 16) = 342.$$

Wenn Rohrzucker in gasförmigem Zustande bestehen könnte, müßte man erwarten, daß 342 g in 22380 ccm denselben Druck ausüben, wie 32 g Sauerstoff, nämlich 76 cm, da 342 g Zucker ebenso viel Moleküle enthalten, wie 32 g Sauerstoff. Zucker läßt sich aber nicht vergasen, da er sich beim Erhitzen zersetzt und verkohlt. Es ist aber möglich, mit Hilfe der Gesetze von Boyle und Gay-Lussac den Druck zu berechnen, den eine einprozentige Zuckerlösung bei 14,2° ausüben muß. Wären 223,8 g in 22380 ccm, so würde die Lösung 1% sein. Der dadurch ausgeübte Druck müßte sein $\frac{223{,}8}{342} \times 76 = 51{,}66$ cm bei 0° oder 273° abs. Bei 14,2° oder 287,2° abs. muß der Druck im Verhältnis von 273 : 287,2 wachsen, dies gibt einen theoretischen Druck von 52,5 cm. Der wirklich gemessene Druck betrug 51 cm, ist also ziemlich übereinstimmend mit der Theorie. Man kann daher annehmen, daß Zucker, in Wasser gelöst, denselben osmotischen Druck auf die Wände eines halbdurchlässigen Gefäßes ausübt, den die gleiche Zahl von Molekülen ausüben würden, wenn sie in gasförmigem Zustande bei derselben Temperatur dasselbe Volum einnehmen würden.

Versuche mit halbdurchlässigen Scheidewänden sind sehr schwierig auszuführen, da das Diaphragma nicht genügend Stütze an den aus Pfeifenton hergestellten Gefäßwandungen findet und schon zerreißt, wenn der Druck

nur sehr wenig steigt. Es ist jedoch nicht nötig, die Messungen des osmotischen Druckes in dieser Weise auszuführen, da F. H. van't Hoff, jetzt Professor der physikalischen Chemie in Berlin, im Jahre 1887 fand, daß zwischen dem osmotischen Drucke von Lösungen und der Erniedrigung des Gefrierpunktes des Lösungsmittels, die durch die gelöste Substanz veranlaßt wird, sowie auch der Siedepunktserhöhung des Lösungsmittels, die auf derselben Ursache beruht, sehr einfache Beziehungen bestehen. Wir wollen dieselben hier nicht begründen, sondern nur die Tatsachen kurz verzeichnen.

Messung des osmotischen Druckes durch Gefrierpunktserniedrigung. — Alle reinen Substanzen haben einen ganz bestimmten Schmelzpunkt. Eis schmilzt bei 0 °, Schwefel bei 120 °, Zinn bei 226 °, Blei bei 325 ° und so fort. Bei diesen Temperaturen werden auch die geschmolzenen Körper wieder fest, falls in der betreffenden Flüssigkeit ein wenig von der festen Substanz vorhanden ist. Ist dies nicht der Fall, so kann die Flüssigkeit unter ihren Gefrierpunkt abgekühlt werden, ohne daß sie fest wird. Demnach gefriert Wasser bei 0 °, wenn eine Spur von Eis dabei ist, geschmolzenes Zinn wird bei 226 ° fest, wenn etwas festes Zinn der erkalteten, noch flüssigen Schmelze zugesetzt wird. Wenn man z. B. Wasser ohne Gegenwart von Eis auf eine niedrigere Temperatur als 0 °, z. B. 0,5 ° unter 0 ° abkühlen läßt, so beginnt auf Zusatz eines Stückchen Eises sich eine Menge kleiner Eiskristalle abzuscheiden, wobei die Temperatur auf 0 ° steigt. Ist dagegen irgend eine Substanz in der Flüssigkeit gelöst, wie z. B. Zucker in Wasser oder Blei in Zinn, so wird der Gefrierpunkt unter den der reinen Substanz erniedrigt. Und wenn das Lösungsmittel gefriert, so besteht im allgemeinen die feste Masse nur aus dem festen Lösungsmittel, da keine der gelösten Substanzen mit auskristallisiert. Infolge dieser Erscheinung ist es Reisenden in den arktischen

Gegenden möglich, sich Trinkwasser zu verschaffen, da das Eis, das sich aus dem Salzwasser abscheidet, salzfrei ist und beim Schmelzen reines Wasser gibt.

Es wurde nun beobachtet, daß der Gefrierpunkt eines Lösungsmittels proportional der darin gelösten Menge einer Substanz erniedrigt wird, vorausgesetzt, daß die Lösung verdünnt ist. Eine Lösung von Rohrzucker in Wasser, die 3,42 g Zucker in 100 g Lösung enthält, gefriert bei 0,185 ^{0} unter Null, und eine Lösung, die nur die Hälfte dieser Menge, 1,71 g, enthält, gefriert bei 0,092 ^{0} unter Null.

Den Molekulargewichten proportionale Mengen der gelösten Substanzen erzeugen dieselbe Gefrierpunktserniedrigung. Äpfelsäure, eine Säure, die in sauren Äpfeln enthalten ist, hat das Molekulargewicht 134, während, wie schon erwähnt, das Molekulargewicht des Rohrzuckers 342 ist. Wenn wir nun eine Lösung von 1,34 g Äpfelsäure in Wasser herstellen, so daß die ganze Lösung 100 g wiegt, so kristallisiert dieselbe bei 0,188 ^{0} unter Null, eine Zahl, die fast gleich der für Zucker gefundenen ist.

Es können auch andere Lösungsmittel als Wasser verwendet werden, jedoch ist dann die Gefrierpunktserniedrigung eine andere. Eisessig, d. i. wasserfreie Essigsäure, wird öfter angewandt, ebenso Benzol, eine Verbindung, die aus dem Steinkohlenteer bei der Leuchtgasfabrikation gewonnen wird. Der Gefrierpunkt des Eisessigs ist 17 ^{0}, der des Benzols 4,9 ^{0}. Im Jahre 1884 fand Raoult, Professor der Chemie in Grenoble, daß 1,52 g Kampfer ($^1/_{100}$ seines Molekulargewichts) in Benzol gelöst (100 g Lösung) den Gefrierpunkt des Benzols um 0,514 ^{0} erniedrigt, während dieselbe Kampfermenge, in Eisessig gelöst, bei gleicher Konzentration, den Gefrierpunkt desselben nur um 0,39 ^{0} herabsetzt. Er hat auch festgestellt, daß die Gefrierpunktserniedrigung, wenigstens

in einigen Fällen, proportional dem Molekulargewicht des Lösungsmittels ist. Die Molekulargewichte der Essigsäure und des Benzols sind 60, resp. 78, da nun 0,39 : 0,514 sich verhält wie 60 : 79, ist die Proportionalität fast genau.

Auf diese Weise ist es möglich, das Molekulargewicht einer Substanz zu bestimmen, indem man sie in einem Lösungsmittel löst, für welches die Gefrierpunktserniedrigung bekannt ist. So hat Beckmann, der viele Apparate für diese Bestimmungen konstruiert hat, gefunden, daß eine Lösung von Naphthalin (einer Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, die im Steinkohlenteer enthalten ist), in Essigsäure, und zwar eine Lösung mit 0,452 % Naphthalin, einen um 0,140 ° niedrigeren Gefrierpunkt zeigt als reine Essigsäure. Eine einprozentige Lösung würde daher eine Erniedrigung von 0,309 ° bewirken. Da sich 0,309 : 0,39 = 100 : 126 verhält, ist das Molekulargewicht des Naphthalins 126. Die einfachste Formel für Naphthalin ist $C_5 H_4$, denn seine prozentuale Zusammensetzung ist: Kohlenstoff 93,75 und Wasserstoff 6,25. Um hieraus die relativen Atomzahlen zu finden, muß der Prozentgehalt des Kohlenstoffs durch dessen Atomgewicht und der des Wasserstoffs durch das Atomgewicht des Wasserstoffs dividiert werden. Das ist also:

$$\frac{93,75}{12} = 7,81 \text{ und } \frac{6,25}{1} = 6,25.$$

Diese Zahlen stehen zueinander im Verhältnis von 5 : 4. Eine Substanz der Formel $C_5 H_4$ müßte das Molekulargewicht $(5 \times 12) + (4 \times 1) = 64$ haben, während dasselbe mit 126 gefunden wurde. Diese Zahl ist aber fast das Doppelte von 64, mithin muß die Formel des Naphthalins $C_{10} H_8$ geschrieben werden. Diese Methode ist zwar nicht genau, liefert aber doch eine Zahl, welche, zusammen mit der Analyse der Verbindung betrachtet, das Molekulargewicht zu bestimmen gestattet.

Messung des osmotischen Druckes durch die Siedepunktserhöhung. — Beckmann hat auch eine Methode für die Bestimmung des Molekulargewichtes der Körper aus der Siedepunktserhöhung ihrer Lösungen vorgeschlagen, welche häufig benutzt wird. Das Verfahren ist analog dem, welches für die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung verwendet wird. Jede reine Substanz hat einen ganz bestimmten Siedepunkt bei konstantem Druck. Wenn aber irgend eine andere Substanz in der reinen Flüssigkeit gelöst ist, wird deren Siedepunkt erhöht. Man fand, daß die Siedepunktserhöhung proportional der Zahl Moleküle der gelösten Substanz ist. Als Beispiel wollen wir das Molekulargewicht des Jods, welches in Äther gelöst wurde, aus der Siedepunktserhöhung des Äthers berechnen. Die Erhöhung, welche durch den hundertsten Teil des Molekulargewichtes einer Substanz in Gramm, gelöst in 100 g Äther, verursacht wird, beträgt 0,2105^0. Beckmann fand, daß 1,513 g Jod, in 100 g Äther gelöst, dessen Siedepunkt um 0,126^0 erhöhen. Um den Siedepunkt um 0,2105^0 zu erhöhen, wären demnach 2,53 g Jod erforderlich gewesen. 2,53 ist also der hundertste Teil vom Molekulargewicht des Jods. Man kann Jod auch gasförmig wägen, da es sich leicht verdampfen läßt; sein Dampf ist 126 mal so schwer wie Wasserstoff. Wir haben gesehen, das bedeutet, daß ein Molekül Jod 126 mal so schwer ist als ein Molekül Wasserstoff. Da ein Molekül Wasserstoff aus zwei Atomen besteht, ist ein Molekül Jodgas 252 mal so schwer als ein Atom Wasserstoff, oder sein Molekulargewicht ist 252. Die durch die Gasdichtebestimmung gefundene Zahl ist daher fast identisch mit der aus der Siedepunktserhöhung des Äthers berechneten.

Wir haben also vier Methoden kennen gelernt, vermittelst derer es möglich ist, das Molekulargewicht von

Elementen und Verbindungen zu bestimmen. Es sind folgende:

1. Man bestimmt die Dichte der Substanz in gasförmigem Zustande, bezogen auf Wasserstoff, und verdoppelt die erhaltene Zahl, da die Molekulargewichte auf ein Atom und nicht auf ein Molekül Wasserstoff, welches ja aus zwei Atomen besteht, bezogen werden.

2. Man mißt den osmotischen Druck, welcher von der gelösten Substanz ausgeübt wird, und vergleicht diesen Druck mit dem, welchen eine gleiche Zahl Wasserstoffmoleküle in demselben Volum bei derselben Temperatur ausüben würden.

3. Man vergleicht die Gefrierpunktserniedrigung eines Lösungsmittels, in dem eine bekannte Menge der Substanz gelöst ist, mit der Erniedrigung, welche durch ein Gramm-Molekül einer Substanz von bekanntem Molekulargewicht verursacht wird, denn eine gleiche Anzahl Moleküle ruft eine gleiche Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels hervor.

4. Man berechnet in gleicher Weise aus der Siedepunktserhöhung eines Lösungsmittels, welche durch die Gegenwart eines bekannten Gewichtes der zu untersuchenden Substanz verursacht wird, deren Molekulargewicht.

Kapitel III.

Dissociation. — Elektrolytische Dissociation oder Ionisation.

Dissociation. — Es gibt eine Reihe von Körpern, auf die sich die im vorigen Kapitel beschriebenen Gesetze scheinbar nicht anwenden lassen. Die Verbindung des Ammoniaks mit der Chlorwasserstoffsäure z. B., welche die Formel $NH_4\,Cl$ hat, müßte die Dichte 26,75 haben, da die Atomgewichte der darin enthaltenen Elemente $N = 14$, $H = 1$ und $Cl = 35{,}5$ sind und das Molekulargewicht gleich ist der Summe $14 + 4 + 35{,}5 = 53{,}5$. Tatsächlich wurde aber die Dichte nur ein Viertel so groß, nämlich $= 13{,}375$, gefunden. Man glaubte zuerst, daß dieser Widerspruch einer abnormalen Ausdehnung des Gases zuzuschreiben sei. Mit einer solchen Voraussetzung konnte jedoch Avogadros Gesetz nicht aufrecht erhalten werden. Andere Substanzen, welche dieselben „abnormalen Dichten" zeigen, sind z. B. Phosphorpentachlorid und Schwefelsäure. Henri Saint-Claire Deville schlug für diese Abnormitäten folgende Erklärung vor: Diese Substanzen befinden sich im gasförmigen Zustande nicht als Verbindungen, sondern spalten sich in einfachere Bestandteile, von denen jeder die ihm zukommende Dichte hat; eine Mischung dieser Bestandteile wird mithin die durchschnittliche Dichte zeigen. So wird Ammoniumchlorid sich in Ammoniak und Chlorwasserstoff zersetzen, wenn es gasförmig wird, dann wird die Dichte des vermeintlichen Chlorammongases zwischen den Dichten seiner zwei Bestandteile liegen. Ammoniak hat die Formel NH_3,

Chlorwasserstoff HCl, die Dichte des ersteren ist 8,5, des letzteren 18,25 und das Mittel aus diesen beiden Zahlen ist 13,375. Phosphorpentachlorid, welches die Formel PCl_5 hat, spaltet sich in gleicher Weise in PCl_3 und Cl_2, und Schwefelsäure in Wasser, H_2O und Schwefelsäureanhydrid, SO_3. Dieser Art von Zersetzung, welche in der Weise erfolgt, daß sich die Körper durch Erhöhung der Temperatur spalten, beim Erkalten aber wieder vereinigen und die ursprüngliche Verbindung bilden, gab Deville den Namen „Dissociation". Es ist bekannt, daß leichte Gase, wie z. B. Ammoniak, durch eine Öffnung schneller hindurchgehen, oder, wie der Ausdruck lautet, „diffundieren", als schwerere Gase, wie Chlorwasserstoff. Man kann durch dieses Hilfsmittel diese beiden Gase trennen und so den Beweis liefern, daß sie als solche im dampfförmigen Chlorammon enthalten sind, denn Verbindungen zersetzen sich durch Diffusion nicht in ihre Bestandteile; Chlorwasserstoff diffundiert als solcher und spaltet sich nicht in Wasserstoff und Chlor.

Wir wollen nun diese Dissociation von einem anderen Standpunkt betrachten. Wir wissen, daß immer, wenn 2 g Wasserstoff, 32 g Sauerstoff, 28 g Stickstoff oder überhaupt das Molekulargewicht eines Gases in Gramm ein Volum von 22 380 ccm bei 0 ° einnehmen, der durch das Gas ausgeübte Druck gleich dem von 76 cm Quecksilber sein wird. Wird die Temperatur höher, so wächst der Druck proportional der absoluten Temperatur. Bei einer Temperatur von 300 ° C. würde der Druck im Verhältnis von 273 ° abs. : 573 ° abs. wachsen und wäre also nach der Proportion, $273:573 = 76:160$, gleich einem Drucke von 160 cm Quecksilbersäule. Wenn wir 53,5 g Ammoniumchlorid in ein leeres Gefäß von 22 380 ccm geben und die Temperatur auf 300 ° erhöhen, so würde man, wenn keine Dissociation einträte, erwarten können, daß der Druck gleich 160 cm Quecksilber ist. Man fand jedoch,

daß der wirkliche Druck doppelt so groß ist, nämlich gleich 320 cm. In Anbetracht dieses doppelten Druckes muß man auch annehmen, daß eine Dissociation stattgefunden hat, d. h. damit der Druck verdoppelt wird, müssen doppelt so viel Moleküle vorhanden sein, als man nach dem angewandten Gewicht erwarten konnte. Daß eine Dissociation eingetreten ist, kann man also sowohl aus der verminderten Dichte, wie auch aus dem erhöhten Druck schließen.

„Dissociation“ von Salzen in Lösung. — Wegen der Schwierigkeit, eine Membran zu erzeugen, die Wasser durchläßt, aber undurchlässig für Salze ist, wurden nur wenig Messungen des osmotischen Druckes von Salzen ausgeführt. Dagegen sind sehr häufig die Gefrierpunktserniedrigungen und Siedepunktserhöhungen von Salzlösungen bestimmt worden, die ja, wie schon erwähnt, proportional dem osmotischen Drucke gelöster Substanzen sind. Die Versuche zeigten aber, daß in all diesen Fällen die Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung größer gefunden wurde, als das Molekulargewicht des gelösten Salzes erwarten ließ. Es muß daraus geschlossen werden, daß man in diesen Fällen auch eine Erhöhung des osmotischen Druckes würde nachweisen können, wenn es möglich wäre, ihn zu messen. Die Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung läßt aber nur dann eine Verdoppelung des osmotischen Druckes erkennen, wenn die Lösung sehr verdünnt ist. Tritt ein Anwachsen des Druckes auf die doppelte Größe ein, wie z. B. beim Ammoniumchlorid, so können wir daraus schließen, daß die Substanz in zwei Teile dissociiert ist. In mäßig konzentrierten Lösungen steigt der Druck jedoch nicht auf das Doppelte; wir müssen daraus folgern, daß die Dissociation dann nicht vollständig ist. Nur in sehr verdünnten Lösungen dürfen wir eine vollkommene Dissociation erwarten. Es gibt Substanzen, die im gasförmigen Zustande schrittweise dissociieren. In

diesen Fällen erreicht der Druck erst sein Maximum, wenn die Temperatur genügend erhöht oder der Druck genügend verringert ist. Daß diese Erscheinung beim Chlorammon nicht beobachtet worden ist, liegt darin, daß die Temperatur der vollkommenen Dissociation schon erreicht ist, bevor die Substanz gasförmig wird

Das gewöhnliche Kochsalz ist Chlornatrium, dessen Formel $NaCl$ ist. Lange Zeit hindurch wurde die Annahme, daß Salz beim Lösen in Wasser in ein Atom Natrium und ein Atom Chlor dissociiert wird, für zu unwahrscheinlich gehalten, als daß man sie ernstlich in Erwägung gezogen hätte. Man stellte sich dann den Vorgang in der Weise vor, daß man für das Salz die Formel $Na_2 Cl_2$ und für Natrium und Chlor die Atomgewichte 11,5, resp. 17,75 annahm. Diese Voraussetzung widerspricht jedoch den bisherigen Annahmen (siehe S. 19 bis 21). In diesem Falle würden 58,5 g Salz — $(2 \times 11{,}5) + (2 \times 17{,}75)$ — gelöst in 10000 g Wasser, die normale Gefrierpunktserniedrigung hervorrufen. Wäre diese aber größer, so müßte man annehmen, daß die zusammengesetzten Moleküle sich mehr oder weniger in einfachere, $NaCl$, gespalten haben. Diese Erklärung konnte zwar bei dem eben genannten Beispiel befriedigen, war jedoch bei Baryumchlorid nicht anwendbar, welches die Formel $BaCl_2$ (oder ein Vielfaches davon) hat, und welches in genügend verdünnten Lösungen eine dreimal so große Gefrierpunktserniedrigung aufweist, als nach dem angenommenen Molekulargewicht zu erwarten wäre. Ebenso geben Ferricyankalium und Ferrocyankalium, welche die Formeln $K_3 Fe(CN)_6$ und $K_4 Fe(CN)_6$ haben, die vier- oder fünfmal so große Gefrierpunktsdepression, als nach der Formel zu erwarten wäre. Diese Tatsachen entsprechen genau folgender Annahme:

$NaCl$ + aq spaltet sich in Na aq und Cl aq.

$BaCl_2$ + aq spaltet sich in Ba aq und Cl aq + Cl aq.

$K_3 Fe(CN)_6$ + aq spaltet sich in $\dot{K}$ aq + K aq + K aq und $Fe(CN)_6$ aq und

$K_4 Fe(CN)_6$ + aq spaltet sich in K aq + K aq + K aq + K aq und $Fe(CN)_6$ aq.

(Die Buchstaben „aq" bezeichnen eine unbestimmte, aber große Quantität Wassers — „aqua".) Wir wollen noch einmal die Tatsachen, auf welchen die eben erwähnte Annahme gegründet ist, wiederholen. Gewisse Verbindungen, welche lange als „Salze" bekannt sind, zeigen eine zu große Gefrierpunktsdepression oder Siedepunktserhöhung der Flüssigkeit, in der sie gelöst sind, und dementsprechend einen zu hohen osmotischen Druck. Es wurde beobachtet, daß bei genügender Verdünnung die Depression in allen Fällen ein Maximum erreicht, und daß dieses Maximum zwei-, drei-, vier- und fünfmal so groß als die erwartete Depression ist. In diesen Fällen kann man sich das Salz in zwei, drei, vier oder fünf Teile gespalten denken, welche oft aus einem Atom, aber auch häufig aus einer Atomgruppe bestehen.

Elektrische Leitfähigkeit von Salzlösungen. — Die Hypothese, daß in Salzlösungen eine Art Dissociation besteht, hätte wohl keine Anerkennung gefunden, wenn sich diese Theorie nicht mit folgender Erscheinung in merkwürdiger Übereinstimmung befände. Alle Lösungen, welche dieses Verhalten zeigen, leiten den elektrischen Strom, während die Lösungen von Verbindungen der Art des Rohrzuckers den Durchgang des elektrischen Stromes nicht gestatten. Diese Klasse von Verbindungen nennt man „Nichtleiter", die ersteren „Leiter" der Elektrizität. Auch Metalle und gewisse Verbindungen derselben, hauptsächlich Metallsulfide sind Leiter der Elektrizität, jedoch mit dem Unterschiede, daß diese durch den Stromdurchgang unverändert bleiben, während Salzlösungen eine tiefgehende Veränderung erleiden. In manchen Fällen treten an der Platte, die mit dem

positiven Pole der Batterie verbunden ist, Sauerstoffblasen auf, während Wasserstoff am negativen Pole entweicht. Ist die gelöste Substanz ein Metallsalz, z. B. ein Salz des Kupfers, Silbers oder Quecksilbers, so werden diese Metalle an dem negativen Pole, gewöhnlich „Kathode“ genannt, niedergeschlagen, während Chlor, Brom oder Jod, wenn diese die anderen Bestandteile des Salzes sind, an der „Anode“, d. h. dem positiven Pole, abgeschieden werden.

Faradays Gesetz. — Im Jahre 1833 entdeckte Michael Faraday, Professor an der Royal Institution in London, daß ein Strom, welcher nacheinander verschiedene Lösungen durchfließt, von den Metallen, Elementen oder Gruppen von Elementen Gewichtsmengen abscheidet, welche deren Äquivalenten genau proportional sind (siehe Seite 20). Wenn z. B. derselbe Strom Lösungen von verdünnter Schwefelsäure, Kupfersulfat und Jodkalium durchfließt, jede in einem besonderen Gefäß, welches Platten aus Platin oder einem anderen unangreifbaren Metall enthält, die in die Lösung tauchen, so werden in dem Gefäß mit Schwefelsäure für jedes an der Kathode abgeschiedene Gramm Wasserstoff an der Anode 8 g Sauerstoff desselben Gefäßes entweichen. In derselben Zeit werden 31,8 g Kupfer auf der in die Kupferlösung tauchenden Kathode niedergeschlagen, während sich an der dazu gehörigen Anode 8 g Sauerstoff in Gestalt von Bläschen abscheiden. Gleichzeitig werden auch 127 g Jod an der Anode des Gefäßes mit Jodkalium in Freiheit gesetzt, während an der entsprechenden Kathode 1 g Wasserstoff entweicht. Die Abscheidung von Wasserstoff anstatt metallischen Kaliums in diesem letzten Gefäße ist dem Umstande zuzuschreiben, daß das Kaliummetall in Gegenwart von Wasser nicht bestehen kann, sondern unmittelbar eine äquivalente Menge Wasserstoff entwickelt. Alle die erwähnten Zahlen stehen im Verhältnis der Äquivalente dieser Elemente. Ohne deren

Abscheidung kann kein Strom durch die Lösung fließen. Diese Elemente können also in gewissem Sinne als Träger der Elektrizität angesehen werden. Da dieselbe Elektrizitätsmenge durch alle Lösungen geströmt ist und in jedem Falle äquivalente Mengen der Elemente abgeschieden hat, ist es klar, daß den Äquivalenten der Elemente proportionale Mengen dieselbe Elektrizitätsmenge mitführen. Das Äquivalent eines Elementes, um dies nochmals zu erwähnen, ist die Menge, welche sich mit einem Gewichtsteile Wasserstoff verbinden, oder an dessen Stelle treten kann, es kann gleich dem Atomgewicht oder ein Bruchteil desselben sein. In den oben gegebenen Beispielen sind die Äquivalente von Jod und von Kalium an Zahl identisch mit ihren Atomgewichten, dagegen die von Sauerstoff und Kupfer, 8 und 31,8, sind nur halb so groß wie ihre Atomgewichte, 16, resp. 63,6. Es folgt also daraus, daß ein Atom Kupfer oder Sauerstoff eine doppelt so große Elektrizitätsmenge mitführen kann, als ein Atom Wasserstoff oder Jod.

In welcher Weise sollen wir uns nun das Mitführen der Elektrizitätsmengen durch die Atome denken? Sollen wir uns vorstellen, daß sie gleich Booten die Elektrizitätsladung an dem einen Pole aufnehmen, sie zu dem anderen führen und dort abladen? Eine Zeit lang stellte man sich diesen Vorgang lieber in der Weise vor, wie z. B. ein Schiff mit Ziegelsteinen beladen wird. Es werden Leute in einer Reihe aufgestellt, welche sich die Steine zuwerfen. Die Leute sollen die Atome, die Steine die Elektrizitätsmengen vorstellen. Es wurde jedoch von Hittorf bewiesen, daß die beladenen Atome tatsächlich mit ihrer elektrischen Ladung von dem einen zum anderen Pole gehen oder „wandern“. Die beladenen Atome, für welche Faraday den Namen „Ionen“ oder „Wanderer“ vorschlug, bewegen sich nicht immer gleichartig. Die Schnelligkeit hängt von der Reibung ab, welche die Ionen bei ihrer

Bewegung durch das Wasser oder ein anderes Lösungsmittel, in dem die Salze gelöst sind, zu überwinden haben. Diese Reibung ist für verschiedene Ionen verschieden, sie hängt auch von dem angewandten Lösungsmittel ab und wird mit steigender Temperatur geringer. Die Kraft, welche die Ionen bewegt, ist dieselbe, die als elektrische Anziehung oder Abstoßung bekannt ist. Die negativ beladenen Atome oder „Kationen“ werden von der negativen Elektrode abgestoßen und durch die positive angezogen, während die positiv beladenen Atome oder „Anionen“ von der Anode abgestoßen und von der Kathode angezogen werden.

Wenn die Anionen die Kathode erreichen, werden sie entladen, und in gleicher Weise verlieren die Kationen ihre Ladung, wenn sie zur Anode gelangen. Für jedes entladene Anion muß gleichzeitig ein Kation seine Ladung verlieren. Hieraus folgt, daß die Zahl der Anionen, die in der Lösung zurückbleiben, immer äquivalent der Zahl der Kationen sein muß. Es braucht nicht immer dieselbe Zahl zu sein, denn ein Kation, wie z. B. Kupfer, kann die doppelte Menge elektrischer Ladung tragen, allerdings des umgekehrten Vorzeichens, wie ein Anion, z. B. Chlor. Die Zahl der elektrischen Ladungen muß aber immer dieselbe sein, obwohl einige Ionen mehr als eine Ladung tragen können. Es kann deshalb nie ein Überschuß z. B. von Kupferionen in der Lösung sein, denn sie werden immer durch die erforderliche Zahl von Kationen im Gleichgewicht gehalten. Wenn dann die Lösung eingedampft wird, so hat das zurückbleibende Salz seine gewöhnliche Zusammensetzung (natürlich hat es sich um die zersetzte Menge verringert).

Hittorfs Wanderungskonstanten (Überführungszahlen). — Die Tatsache, daß die Ionengeschwindigkeit verschieden ist, kann auf zweierlei Weise bewiesen werden, entweder direkt oder indirekt. Die indirekte Methode wurde von Hittorf vorgeschlagen, die direkte Methode, welche viel jünger ist, wurde von Lodge angeregt.

Es ist immer ratsam, sich im Geiste ein Bild von einer physikalischen Erscheinung zu bilden, pour préciser les idées, wie der Franzose sagt. Wir wollen hier ein alltägliches Gleichnis anführen, um Hittorfs Vorstellung klarer zu machen. Man denke sich einen Ballsaal mit einer Tür an jedem Ende. Die Paare sollen alle voneinander getrennt sein und es möge die Vorschrift herrschen, daß die Herren zu der einen Tür A doppelt so schnell gehen sollen, als die Damen zur anderen Tür K. Immer wenn ein Herr durch die eine Tür A geht, soll auch eine Dame durch die andere Tür K gehen. Auf ein gegebenes Zeichen, z. B. wenn der Ballsaal sich halb entleert hat, wollen wir prüfen, wie es darin aussieht. Es ist leicht einzusehen, daß die Zahl der Herren und Damen in dem Saale gleich sein wird, es werden aber mehr Personen in der Nähe der Tür A stehen, durch welche die Herren hinausgingen, als bei der Tür, durch welche sich die Damen entfernten. Die Geschwindigkeiten werden proportional der relativen Zahl der in jeder Hälfte des Ballsaals befindlichen Personen sein, denn je schneller die Herren im Verhältnis zu den Damen gehen, um so größer wird die Personenzahl in dem Teile des Saales sein, in welchem die Tür A sich befindet.

Diese Vorstellung deckt sich genau mit der Hittorfs. Die Herren und Damen sind die Anionen und Kationen. Als Hittorf die Lösungen um die Anode und Kathode analysierte, fand er in der Regel, daß die Konzentration sich geändert hatte, so daß er daraus schließen mußte, daß die Wanderungsgeschwindigkeit zu dem Pole hin, an welchem die Konzentration größer geworden war, eine größere war, als zu dem Pole, an welchem er eine verminderte Konzentration gefunden hatte. Durch Vergleichen der beiden Konzentrationen berechnete er die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten der Anionen und Kationen zur Kathode, resp. Anode hin.

Lodges direkte Methode wurde jüngst von Orme Masson verbessert, der damit sehr genaue Resultate erhielt. Er verfährt in der Weise, daß er die Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen dadurch sichtbar macht, daß er ihnen ein gefärbtes Anion unmittelbar folgen läßt, z. B. ein Kupferion, welches blau ist und gesehen werden kann, während die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations analog so durch ein gefärbtes Kation gekennzeichnet wird. Er benutzte als solches das Chromat-Ion, welches orangegelb ist. Der Apparat, den Masson verwandte, bestand aus zwei Flaschen, die miteinander durch ein enges Rohr verbunden waren. Dieses Rohr wurde mit der Lösung des Salzes gefüllt, dessen Ionenwanderungsgeschwindigkeit bestimmt werden sollte. Um nun eine Diffusion der Flüssigkeit zu verhindern, oder einem Entweichen derselben infolge der durch Temperaturdifferenzen hervorgerufenen Strömungen vorzubeugen, wurde dem Wasser, in dem das Salz gelöst war, so viel Gelatine zugefügt, daß es beim Erkalten eine Gallerte bildete. Man fand, daß die Gelatine die Bewegung der Ionen nicht merklich beeinträchtigte. Die eine Flasche enthielt eine Lösung von Kupferchlorid und eine Kupferplatte als Anode, die andere Flasche war mit einer verdünnten Lösung eines Gemisches von Kaliumchromat und -bichromat gefüllt und enthielt die Kathode aus Platin. Das Verbindungsrohr wurde mit einer warmen Lösung des Salzes gefüllt, das untersucht werden sollte, z. B. Kaliumchlorid in gelatinehaltigem Wasser, und wurde nach dem Erkalten eingesetzt. Wenn nun der Strom hindurchgeht, wandern die Kaliumionen nach der Kathode hin; ihnen folgen unmittelbar die blauen Kupferionen, welche also dazu dienen, die Lage der hintersten Kaliumionen zu kennzeichnen. Die Chlorionen anderseits wandern nach der Anode hin, gefolgt von den orangegelben Chromationen, welche die Lage der letzten Chlorionen anzeigen. Wenn man das

Vorrücken der Farbe in dem Rohre beobachtet, kann man die Geschwindigkeit der Wanderung feststellen. Haben die Ionen eine gleiche Geschwindigkeit, wie es für Kalium- und Chlorionen fast zutrifft, so begegnen Blau und Orange einander ungefähr in der Mitte des Rohrs. Sind die Wanderungsgeschwindigkeiten aber verschieden, wie dies meist der Fall ist, so wird der Vereinigungspunkt der Farben auf der einen oder anderen Seite von der Mitte des Rohres liegen. Die in derselben Zeit zurückgelegten Strecken ergeben direkt die relativen Geschwindigkeiten der Anionen und Kationen. Hat man dieses Verhältnis gefunden, so kann ein anderes Salz, z. B. Natriumchlorid, das ein anderes Anion, aber dasselbe Kation hat, untersucht werden, und so erhält man die relativen Zahlen für Kalium und Natrium.

Die folgende Tabelle zeigt die Wanderungsgeschwindigkeiten einiger Ionen, verglichen mit der des Kaliums, welche gleich 100 gesetzt ist.

K	Na	Li	NH_4	$Mg/2$	Cl	$SO_4/2$
100	65,6	45,0	100	40,5	97,0	87,7

Da die Stromleitfähigkeit von der Geschwindigkeit, sowohl des Anions, wie auch des Kations abhängt, kann man relative Zahlen für die Leitfähigkeit irgend eines Salzes durch Addition der oben für die einzelnen Ionen gegebenen Zahlen erhalten. Wenn z. B. die Leitfähigkeit von Lithiumsulfat, das die Formel $Li_2\,SO_4$ hat, bestimmt werden soll, so haben wir $Li = 45$ und $\frac{SO_4}{2} = 87{,}7$, also zusammen 132,7.

Messung des Ionisationsgrades. — Man fand nun durch Versuche, daß die Leitfähigkeit von Salzen mit den aus den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen berechneten Zahlen nur dann übereinstimmt, wenn die Lösung sehr verdünnt ist, und selbst dann nicht immer.

Der Grund hierfür könnte ein zweifacher sein. In einer konzentrierten Lösung sind die Salzmoleküle im Verhältnis zu den Wassermolekülen doch in ziemlicher Menge vorhanden, wodurch die freie Beweglichkeit der Ionen gehindert wird. Anderseits ist es auch möglich, daß einige Moleküle nicht in Ionen gespalten und daher weniger „Boote“ für den Transport der elektrischen Ladungen vorhanden sind, weshalb auch deren Überführung nach Anode und Kathode hin langsamer von statten geht, da die nicht ionisierten Moleküle an der Leitung der Elektrizität nicht teilnehmen. Die Elektrizitätsleitung hängt aber einerseits von der Zahl der Ionen, anderseits von ihrer Geschwindigkeit ab. Wenn diese letztere bekannt ist, kann daher die relative Zahl der Ionen durch Messung der Leitfähigkeit der Lösung gefunden werden.

Leitfähigkeit der Elektrolyte. — Um die Leitfähigkeit einer Lösung zu messen, wird ein „Grammmolekül“, d. h. so viel Gramm des Salzes, als sein Molekulargewicht beträgt, in einem Liter Wasser gelöst. Ein Teil dieser Lösung wird in ein kleines Becherglas gebracht, das in ein großes Gefäß mit Wasser taucht, damit sich die Temperatur nicht ändern kann. Die Leitfähigkeit wächst nämlich mit steigender Temperatur, da der Widerstand, welcher der Ionenwanderung entgegen steht, in heißem Wasser geringer ist, als in kaltem. Dann werden zwei kreisförmige Platinbleche, deren Oberflächen vorher durch einen Platinniederschlag rauh gemacht wurden, so in die Lösung getaucht, daß das eine auf dem Boden des Becherglases aufliegt, während das andere 1 cm darüber in der Flüssigkeit hängt. Der zur unteren Elektrode führende Draht ist von einem Glasrohr umgeben, damit der Strom nur zwischen den beiden Platinblechen fließen kann. Um die Leitfähigkeit dieser Lösung zu messen, wird eine Schaltung angewandt, welche „Wheatstonesche Brücke“ genannt wird, und in umstehender Fig. 1 schematisch wiedergegeben ist.

B ist eine Batterie, welche den Strom für die kleine Induktionsspule *C* liefert, von deren sekundärer Spule die Drähte *TT* zur Meßbrücke *Mb*, einem geradlinig längs einer Skala gespannten Nickelsilberdrahte führen. Von dem einen Ende der Brücke *b* fließt der Strom zunächst durch die Lösung und dann durch den Widerstandskasten *R* nach dem anderen Ende der Brücke *M* hin. *R* enthält eine Anzahl Drahtspulen von bekanntem Widerstande. Indem man einzelne dieser Spulen ein- oder ausschaltet, ist es möglich, den Widerstand des Kastens

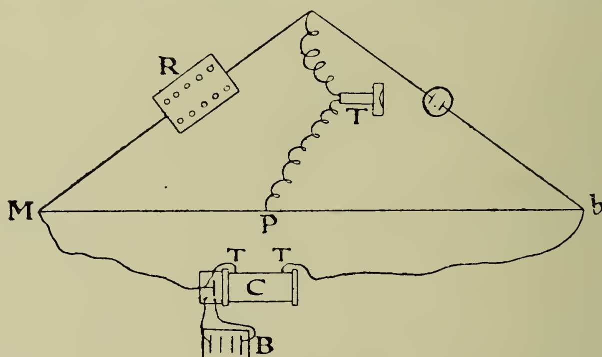


Fig. 1.

fast gleich dem der Lösung zu machen. Sind die beiden Widerstände einander völlig gleich und steht der Gleitkontakt *P* genau in der Mitte der Meßbrücke *Mb*, so kann man im Telephon *T* nichts hören. Die Größe des Widerstandes der Lösung kann dann von dem Kasten direkt abgelesen werden. Ist der Widerstand aber, was meist der Fall ist, nicht völlig gleich dem des Kastens, so muß der Kontakt *P* so lange verschoben werden, bis die Widerstände gleich sind. Hat man so den Widerstand der Lösung bestimmt, so wird ein Teil derselben mit Wasser verdünnt, bis die Konzentration nur noch halb so groß ist, als sie im Anfange war. Nun wird der Widerstand dieser verdünnten Lösung bestimmt. Darauf verdünnt man

die Lösung weiter auf das vierfache, achtfache u s. w. Volum und berechnet in jedem Falle den Widerstand für die gleiche Zahl von Molekülen. Die Leitfähigkeit ist der reziproke Wert des Widerstandes. Man fand, daß die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung bis zu einem bestimmten Punkte wächst. Kohlrausch, welchem wir diese Methode verdanken, fand für Chlornatrium folgende Zahlen:

Konzentration: 58,5 g in Liter	Molekulare Leitfähigkeit	Relative Ionenzahl auf 100 Moleküle Salz
1	69,5	67,5
2	75,7	73,6
10	86,5	84,1
100	96,2	93,5
1000	100,8	98,0
10000	102,9	100,0
50000	102,8	100,0

Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, daß die größte Leitfähigkeit bei einer Verdünnung von 58,5 g Salz in 10000 Liter Wasser erhalten wurde, denn eine weitere Verdünnung auf 50000 Liter ergab keine weitere Steigerung derselben. Daß die Veränderung der Ionengeschwindigkeit nicht durch den Reibungswiderstand des Wassers veranlaßt ist, ist klar, denn eine Lösung von 58,5 g Salz in 10 Liter dürfte sich in dieser Hinsicht nicht sehr von reinem Wasser unterscheiden. Die Zunahme der Leitfähigkeit muß demnach der Zunahme der Ionenzahl auf Kosten der Moleküle zugeschrieben werden. Da die Verdünnung auf 50000 Liter Wasser keine größere Leitfähigkeit als die auf 10000 ergibt, so muß man daraus schließen, daß schon bei dieser Konzentration die Ionisation vollständig ist. Die Zahlen der letzten Reihe erhält man durch eine einfache Proportion, z. B.:

$$\frac{102,9}{69,5} = \frac{100}{67,5}.$$

Der aus den Leitfähigkeiten der Salzlösungen berechnete Grad der Ionisation stimmt ziemlich gut mit dem aus den Gefrierpunktsdepressionen berechneten überein.

Leitfähigkeit von reinem Wasser. — Nun muß noch auf zwei Punkte hingewiesen werden. Der eine betrifft die Leitfähigkeit des reinen Wassers. Es ist nicht leicht, reines Wasser darzustellen, denn selbst wenn es destilliert wird, enthält es noch Spuren von dissociierten Substanzen, wie Kohlensäure und Ammoniak. Durch Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln, indem man dem Wasser vor der Destillation Substanzen zusetzt, die mit den Verunreinigungen nicht flüchtige Verbindungen bilden, und indem man Gefäße aus Gold oder Platin verwendet, welche nicht angegriffen werden, gelingt es indessen, fast reines Wasser herzustellen. Dieses ist nicht völlig nichtleitend, aber sein elektrischer Widerstand ist sehr hoch. Es muß angenommen werden, daß das Wasser zum größten Teil aus $H_2 O$-Molekülen oder sogar noch komplexeren Molekülen, wie $H_4 O_2$, $H_6 O_3$ u. s. w. besteht, daß aber daneben sehr wenig H- und OH-Ionen vorhanden sind, so daß in gewissen Fällen, in denen für das Zustandekommen der Reaktion das Vorhandensein von Ionen erforderlich ist, auch reines Wasser reagieren kann.

Leitfähigkeit geschmolzener Salze. — Der andere Punkt betrifft eine Erscheinung, die wohl bekannt ist, und auch in ausgedehntem Maße praktisch verwendet wird, daß nämlich geschmolzene Salze in der Regel gute elektrolytische Leiter der Elektrizität sind. Auch wenn ein Salz so rein ist, wie nur irgend möglich, leitet es noch in geschmolzenem Zustande. Obwohl die Leitfähigkeit geschmolzener Salze nicht mit der Ausführlichkeit untersucht wurde, wie die der Lösungen, kann es doch nicht zweifelhaft sein, daß geschmolzene Salze mehr oder weniger ionisiert sind. Die Ionisation scheint mit

steigender Temperatur zu wachsen, da auch dadurch die Leitfähigkeit größer wird. Dies kann jedoch, zum Teil wenigstens, an dem geringeren Reibungswiderstande liegen, der sich bei der höheren Temperatur der Wanderung der Ionen nach den Elektroden hin bietet. Neuere Versuche haben aber gezeigt, daß die Moleküle einiger Salze — wenigstens die, bei denen eine Messung möglich ist — komplexer sind, als man nach ihrer Formel annehmen müßte. So besteht der Salpeter, KNO_3, aus viermal so großen Molekülen, $K_4 N_4 O_{12}$, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß unter diesen komplexen Molekülen auch Ionen von K und NO_3 vorhanden sind, welche Elektrizität transportieren können. Es kann überhaupt festgestellt werden, daß Flüssigkeiten, welche komplexe Moleküle enthalten, die Fähigkeit haben, darin gelöste Salze zu ionisieren. Wasser ist eines der überraschendsten Beispiele. Man muß annehmen, daß solche komplexe Moleküle die Ionen umschließen und verhindern, ihre elektrische Ladung sofort an ein anderes abzugeben, indem sie sie gegeneinander abschließen.

Die Natur der Elektrizität. — Bis vor nicht allzu langer Zeit vermied man es, eine Theorie über die wahre Natur der Elektrizität aufzustellen, und begnügte sich damit, ihre Anwesenheit oder Abwesenheit durch das positive Zeichen + oder das negative Zeichen — auszudrücken.

Als es nach den späteren Forschungen wahrscheinlich erschien, daß es zwei Arten von Elektrizität gibt, welche als positive und negative Elektrizität bezeichnet wurde, gab man stillschweigend die Theorie, welche einen Überschuß, bezw. ein Fehlen von Elektrizität annahm, auf.

Im Jahre 1881 führte Helmholtz, Professor der Physik in Berlin, in einem Vortrage vor der Royal Society aus, daß die Elektrizität sich so verhält, als bestände sie aus zwei „Substanzen, die nicht erzeugt und nicht vernichtet, durch Vereinigung miteinander aber

neutralisiert werden können. Durch diese Vereinigung sind sie für uns nicht mehr wahrnehmbar". Helmholtz behauptete sogar: „Der überraschendste Erfolg des Faradayschen Gesetzes ist, daß wir zu der Annahme gezwungen sind, daß auch die Elektrizität, sowohl die positive, wie die negative, in bestimmte elementare Teilchen geteilt ist, die sich wie Atome von Elektrizität verhalten."

Besonders durch die Arbeiten von J. J. Thomson in Cambridge gewann die Vorstellung an Wahrscheinlichkeit, daß die von Helmholtz erwähnte „Substanz" das sei, was man bisher als „negative" Elektrizität bezeichnet hatte, und daß „positive" Elektrizität nur ein Fehlen dieser Substanz bedeute. Danach würde es allerdings scheinen, als ob eine der Phlogistontheorie ähnliche Theorie sich bis in unsere Zeit erhalten hätte, denn „Phlogiston" bedeutete nur „Abwesenheit von Sauerstoff", gerade wie „positive Elektrizität" nur „Abwesenheit von Elektrizität" bedeuten sollte. Weiter wurde gezeigt, daß, gerade wie ein Stoff aus Atomen besteht, auch die Elektrizität aus kleinen Teilchen zusammengesetzt ist, welche einer Anregung Dr. Johnston Stoneys zufolge Elektronen genannt werden. Ein Elektron kann also als ein Teilchen oder Körperchen von „negativer" Elektrizität definiert werden.

In einer Salzlösung, z. B. einer Lösung von gewöhnlichem Salz oder Natriumchlorid, $Na\,Cl$, befinden sich, wie schon oben gezeigt wurde, geladene Atome von Natrium und Chlor. Das Natrium trägt eine „positive", das Chlor eine „negative" Ladung. Nach den modernen Anschauungen muß man annehmen, daß das Chlorion in Wirklichkeit komplex ist; es besteht aus einem Atom Chlor, Cl, verbunden mit einem Elektron, welchem wir das Zeichen E geben wollen. Man kann es daher mit $Cl\,E$ wiedergeben. Das Natriumion würde man dann als ein Atom eines Elementes Na bezeichnen, das nicht mit einem Elektron beladen ist.

Gewöhnliches Salz kann in der Weise hergestellt werden, daß man metallisches Natrium erhitzt und noch heiß in ein Gefäß mit Chlorgas schüttet. Die Vereinigung der beiden Stoffe, die unter starker Wärme-Entwicklung vor sich geht, kann man sich so vorstellen, daß ein Elektron des metallischen Natriums in eine derartige Stellung gebracht wird, daß es als Bindung zwischen *Na* und *Cl* wirkt.

Das ursprünglich an Natrium gebundene Elektron, *ENa*, versieht dann die Bindung zwischen *Na* und *Cl*, nämlich *NaECl*, und die dadurch entstehende Verbindung ist ein festes weißes Salz. Löst man dieses in Wasser, so scheiden sich die *Na*-Teilchen zum großen Teile von den *ClE*-Teilchen (siehe S. 51) und die Ionen *Na* und *ClE* bestehen nebeneinander in der Flüssigkeit.

Elektrolyse. — Man kann auf verschiedene Weise einem Körper Elektronen entziehen und auch Elektronen zuführen. Das am besten bekannte Mittel, dies zu erreichen, ist eine galvanische Batterie oder Zelle (siehe Seite 57). Nehmen wir an, daß zwei Platinbleche oder Elektroden in eine Lösung von Natriumchlorid getaucht werden, und daß das eine Blech mit dem „positiven“, das andere mit dem „negativen“ Pole der Batterie durch Drähte verbunden wird, dann werden durch den ersteren die Elektronen der Flüssigkeit entzogen, durch den letzteren in die Flüssigkeit gedrückt werden. Man kann also eine Batterie als eine Vereinigung einer Druck- und Saugpumpe für Elektronen ansehen.

Die an den Elektroden abgeschiedenen Produkte sind *ENa* oder metallisches Natrium und *Cl*. Die Natriumionen werden nämlich durch die an der Oberfläche der Elektrode befindlichen Elektronen angezogen, bewegen sich gegen die Platte hin, werden von dieser angezogen und erhalten je ein Elektron. In gleicher Weise bewirkt die Entfernung der Elektronen durch den positiven Pol, daß die Chlorionen *ClE* nach diesem Pole

hin wandern. Bei Berührung mit der Elektrode gibt jedes Chlorion ein Elektron ab und elementares Chlor scheidet sich ab.

Das Natrium gibt nun unmittelbar nach seiner Abscheidung sein Elektron an den Wasserstoff des Wassers ab. Obwohl die große Mehrzahl der Wassermoleküle nicht ionisiert ist, $H_2 E_2 O$, sind doch einige in H und $EOEH$, d. h. in Wasserstoff- und Hydroxylionen gespalten. Jedes Wasserstoffion erhält von jedem Natriumatom, sobald es die „negative" Elektrode berührt, ein Elektron und es verbinden sich immer zwei Wasserstoffatome unter Bildung von $HEHE$, indem ein Elektron die Bindung der beiden Atome übernimmt, zu einem Wasserstoffmolekül.

Wir wollen nun sehen, was aus den Chlorionen geworden ist, von denen jedes ein Elektron verloren hatte. Dieses Element wird wenigstens in den meisten Fällen in freiem Zustande abgeschieden. Es würde uns zu weit führen, wenn wir die Sekundärreaktionen weiter verfolgen würden und wir wollen daher annehmen, daß freies Chlor das einzige Produkt ist, welches abgeschieden wird. Man muß annehmen, daß elementares Chlor ebenso wie die anderen Elemente eine Verbindung von Elektronen mit einer Substanz ist. Davon wird in diesem Buche später die Rede sein. Wahrscheinlich sind mit jedem Atom Chlor sieben Elektronen vereinigt. Die meisten davon sind jedoch „latent", d. h. das Chloratom hat wenig Neigung, sie abzugeben. Wenn dagegen zwei Chloratome in Freiheit gesetzt werden, indem sie die beiden Elektronen abgeben, die sie vom Wasserstoff bei der Ionisierung erhielten, so treten dann die latenten Elektronen in Wirksamkeit, und zwar eines oder mehr (wir wollen hier nur eines annehmen) und es vereinigen sich die beiden Atome unter Bildung eines Moleküls, dessen Zeichen $E_6 Cl E Cl E_7$ sein würde. Die äußeren E stellen

latente Elektronen dar, welche bei der Veränderung nicht selbst mit wirksam sind.

Durch die auf Seite 73 gegebenen Ausführungen dürfte der Leser ein besseres Verständnis für das eben Gesagte erhalten, als durch das oben gegebene Beispiel.

Die galvanische Batterie. — Es gibt verschiedene Metalle, welche die Neigung haben, Elektronen abzugeben, jedoch nicht alle mit der gleichen Geschwindigkeit. Diejenigen von ihnen, welche mehr „elektropositiv“ genannt werden, wie z. B. Magnesium oder Zink, geben die Elektronen leichter ab als Kupfer oder Silber, die als mehr „elektronegativ“ bezeichnet werden. Tatsächlich dissociiert $E_2 Zn$ leichter als $E_2 Cu$. Da Elektronen leicht durch metallische Drähte dringen oder auf deren Oberfläche fortgeschafft werden können, so wird, wenn man eine Kupfer- und eine Zinkplatte in Salzsäure taucht und die herausragenden Enden durch einen Draht verbindet, an der Kupferplatte Wasserstoff abgeschieden werden, während ein elektrischer Strom durch den Draht fließt. Man muß annehmen, daß dabei metallisches Zink $E_2 Zn$ ionisiert wird, d. h. seine Elektronen abgibt, welche von der Platte durch den Draht zum Kupfer gelangen. Für je zwei Elektronen, welche so ihren Platz wechseln, löst sich ein Ion Zink, Zn. Das Kupfer $E_2 Cu$ hat allerdings auch Neigung, seine Elektronen abzugeben, solange aber der Strom von der Zink- zur Kupferplatte fließt, nimmt das Kupfer Elektronen auf, anstatt sie abzugeben. Sobald nun die Ionen die Oberfläche der Kupferplatte erreicht haben, treffen sie auf Wasserstoffionen H, die sich je mit einem Elektron binden können. Durch diese Vereinigung entsteht das Molekül $HE\,HE$, d. h. gasförmiger Wasserstoff, der in Bläschen entweicht. Es wandern also in der Flüssigkeit dauernd Wasserstoffionen zu der Kupferplatte, um dort Elektronen aufzunehmen, während die Chlorionen $Cl E$ ihren Weg nach der Zinkplatte hin mit

geringerer Geschwindigkeit zurücklegen. Es fließt mithin ein Strom von Elektronen unaufhörlich durch den Draht vom Zink zum Kupfer. Dieser Elektronenstrom kann verschiedenen Ursachen zuzuschreiben sein. Man kann z. B. annehmen, daß die Wasserstoffionen die Elektronen des Kupfers anziehen. Zweifellos ist das auch richtig, doch kann dies nicht die einzige Ursache sein, denn sonst müßte der elektrische Druck oder das „Potential" dasselbe bleiben, wenn anstatt Zink und Kupfer andere Metalle gewählt werden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Wenn die Zinkplatte durch eine solche aus Zinn ersetzt wird, so ist das „Potential" nicht so groß und die Zahl von Elektronen, die durch den Draht fließen, geringer, während die anderen Verhältnisse dieselben bleiben. Es scheint daher die Vermutung berechtigt, daß dieser Elektronenstrom durch die Verschiedenheit der Geschwindigkeiten, mit welchen Zink und Kupfer ihre Elektronen abgeben, verursacht wird.

Dieses Fließen der Elektronen zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Durchgang des Wassers durch eine halbdurchlässige Membran infolge des osmotischen Druckes (siehe Seite 29). Wie wir ausführten, ist eine solche Membran undurchlässig für Zuckermoleküle, während sie Wassermoleküle hindurchläßt. Ein Kupferdraht ist durchlässig für Elektronen, aber undurchlässig für Atome, daher fließen die Elektronen leichter durch den Draht als durch die Salzsäurelösung.

Zusammenfassung: Gewisse Körper unterliegen in gasförmigem Zustande der Dissociation — d. h. sie zersetzen sich in einfachere Bestandteile, die sich beim Erkalten wieder vereinigen. Diese Dissociation wird durch Erhöhung der Temperatur oder Erniedrigung des Druckes begünstigt und geht zurück, wenn die Temperatur sinkt oder der Druck steigt. Durch eine Bestimmung der Dichte einer Gasmischung kann der Dis-

sociationsgrad berechnet werden. Gewisse Substanzen, die man im allgemeinen „Salze“ nennt, erleiden, wenn sie in Wasser oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel gelöst werden, ebenso eine elektrische Dissociation oder Ionisation. Diese wächst oft mit steigender Temperatur, immer aber durch Verdünnung. Die in solchen Lösungen enthaltenen Teile der Salze, die Anionen und Kationen, können durch einen elektrischen Strom in einander entgegengesetzter Richtung bewegt werden, sie „wandern“ meist verschieden schnell. Wenn sie durch Berührung der Elektroden ihre Ladung abgegeben haben, treten sie in manchen Fällen in freiem Zustande auf, wie z. B. einige Metalle, Brom und Jod. In anderen Fällen aber kann das entladene Ion in freiem Zustande nicht neben dem Lösungsmittel bestehen, dann reagiert es mit dem Wasser und bildet eine neue Verbindung. Die Größe der Ionisation kann durch Bestimmung der Gefrierpunktsdepression oder der Leitfähigkeit der Lösung gemessen werden.

Elektrizität ist eine Substanz, ihre kleinsten Teilchen werden „Elektronen“ genannt. Metalle sind Verbindungen von Elektronen mit einer gewissen Form von Materie, die wir Metallionen nennen. Eine chemische Verbindung entsteht durch Vereinigung mehrerer Atome unter Aufnahme eines oder mehrerer Elektronen, welche die Bindung zwischen den Atomen bilden. Wenn derartige Verbindungen gelöst werden, so dissociieren sie in den meisten Fällen, und die Ionen trennen sich voneinander. Aus diesen Lösungen können die Elemente in freiem Zustande abgeschieden werden, indem den Metallionen Elektronen zugeführt, den nicht metallischen Ionen solche entzogen werden. Eine galvanische Batterie ist also eine Maschine, durch welche den Ionen Elektronen zugeführt oder entzogen werden können, eine Art elektrischer Druck- und Saugpumpe.

Kapitel IV.

Elemente: Die Verfahren für ihre Darstellung, ihre Einteilung; Valenz. Verbindungen: Strukturformeln, Einteilung, Nomenklatur.

Wir haben in Kapitel I gesehen, wie die Vorstellung von einem „Elemente“ als einem Bestandteile von Verbindungen allmählich immer bestimmtere Formen angenommen hat. Spätere Entdeckungen führten dann zu weiteren Substanzen, die nicht weiter zersetzt werden können, zu neuen „Elementen“. Es ist jedoch nicht leicht, festzustellen, ob eine Substanz ein Element ist oder nicht, denn es gibt Verbindungen, die sehr beständig sind, d. h. die nur sehr schwer in ihre Bestandteile zerlegt werden können. Solche Verbindungen wurden verschiedentlich irrtümlicherweise für Elemente angesehen. Ein typisches Beispiel hierfür ist ein kupferfarbener Körper, der in den Herdresten eines alten Eisenofens gefunden und lange Zeit für das Element Titan gehalten wurde. Genauere Forschungen haben jedoch gezeigt, daß dieser Körper eine Verbindung von Titan mit Stickstoff und Kohlenstoff ist.

Verfahren zur Darstellung von Elementen. — Es gibt drei Verfahren, nach welchen Elemente dargestellt wurden. Diese Methoden sind:

1. Abscheidung des Elementes mit Hilfe des elektrischen Stromes. Wir haben schon gesehen, daß zu diesem Zwecke die Verbindung zunächst ionisiert werden muß, und daß dies geschieht, wenn man sie in

Wasser oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel auflöst oder wenn man sie schmilzt. Durch das Lösen oder Schmelzen dissociiert die Verbindung. Wird nun ein elektrischer Strom durch die ionisierte Verbindung geleitet, so entzieht er den „negativen“ Ionen Elektronen und führt den „positiven“ Ionen Elektronen zu. Dadurch werden die Ionen in freie Elemente verwandelt. Damit dies möglich ist, ist es jedoch notwendig, daß das abgeschiedene Element weder auf das Lösungsmittel, noch auf die Elektrode einwirken kann. Es ist z. B. unmöglich, aus einer wässerigen Lösung eines Natriumsalzes das Natrium metallisch abzuscheiden, denn es wird sofort von dem Wasser zersetzt. Es entwickelt sich hierbei eine dem Natrium äquivalente Menge Wasserstoff, indem sich Natriumhydroxyd bildet. (Dieses entsteht, indem ein Natriumatom in das Wassermolekül, anstatt eines Wasserstoffatoms eintritt, seine Formel ist also *Na OH.*) Ebenso kann Chlor nicht durch Elektrolyse eines Chlorides gewonnen werden, wenn man z. B. eine Eisenanode verwendet, denn es scheidet sich dann das Chlor nicht in elementarem Zustande ab, sondern Eisenionen gehen in Lösung.

2. Abscheidung eines Elementes aus einer Verbindung durch Wärme. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei einer genügend hohen Temperatur alle Verbindungen in ihre Elemente zerlegt werden können. In der Sonne, welche eine viel höhere Temperatur besitzt, als wir sie bis jetzt erzeugen können, sind wahrscheinlich alle Verbindungen zersetzt. Bei den uns erreichbaren Temperaturen jedoch sind einige Verbindungen, z. B. Kieselsäure und Quarz, noch beständig, d. h. sie verändern sich bei diesen Graden noch nicht, außer daß sie schmelzen und gasförmig werden. Aber selbst wo die erforderliche Temperatur erreicht wird, ist doch die Abscheidung eines Elementes nach dieser Methode oft aus folgendem Grunde nicht aus-

führbar: Die Verbindung wird zwar beim Erhitzen zersetzt, aber die Bestandteile vereinigen sich beim Erkalten wieder, wenn nicht der eine flüchtiger ist als der andere, und aus der Reaktionssphäre entweicht. Aus diesen Gründen ist die Anwendung dieses Verfahrens zur Herstellung von Elementen ein wenig beschränkt. Sauerstoff läßt sich am leichtesten auf diese Art darstellen. Wenn z. B. Quecksilberoxyd erhitzt wird, so zersetzt es sich in gasförmigen Sauerstoff, dessen Siedepunkt weit unter der gewöhnlichen Temperatur, nämlich bei — 182 ^{0} liegt, während das Quecksilber, welches bei 358 ^{0} siedet, bei der für die Zersetzung des Oxydes angewandten Temperatur ebenfalls verdampft, sich aber sogleich in der Flasche oder in dem Rohr, in welchem das Oxyd erhitzt wird, kondensiert. Goldsulfid kann ebenso durch Erhitzen in Gold und Schwefel gespalten werden, denn der Schwefel siedet bei 446 ^{0}, während der Siedepunkt des Goldes wahrscheinlich nicht weit unter 2000 ^{0} liegt.

3. Abscheidung eines Elementes aus einer Verbindung durch Umsetzung. Wenn man ein Element mit einer Verbindung eines anderen Elementes erhitzt, so tritt nicht selten eine Umsetzung ein, indem das in der Verbindung enthaltene Element in Freiheit gesetzt wird, während das andere Element an seine Stelle in die Verbindung eintritt. Dies ist zweifellos eine auf Ionisation beruhende Erscheinung. Das eine Element, welches gebunden ist, wird ionisiert und empfängt Elektronen von dem zugefügten Elemente, oder gibt sie an dieses ab, so daß dieses an seiner statt in den ionisierten Zustand übergeht. Eine Lösung von Natriumjodid z. B. enthält Jodionen und Natriumionen, *JE* und *Na*. Fügt man dazu eine Lösung von Chlor in Wasser, welche sicherlich viele nicht ionisierte Chlormoleküle, *ClE ClE* enthält, so wird molekulares Jod, *JE JE*, frei, während ionisiertes Chlor, *ClE*, in Lösung geht. Das freie Jod bildet eine

braune Lösung oder, wenn viel vorhanden ist, einen schwarzen Niederschlag. Ferner, wenn metallisches Natrium mit Magnesiumchlorid auf Rotglut erhitzt wird, scheiden sich Kügelchen von metallischem Magnesium ab, während Natrium an dessen Stelle in die Verbindung mit Chlor eintritt. Man kann auch hier annehmen, daß geschmolzenes Magnesiumchlorid Ionen von Chlor und Magnesium enthält. Das nicht ionisierte Natrium gibt Elektronen an das ionisierte Magnesium ab und dieses letztere Metall wird in nicht ionisiertem Zustande als $E_2 Mg$ in Freiheit gesetzt. Man kann hier einwenden, daß dann nur diejenigen Magnesiumatome, welche in ionisiertem Zustande in der Schmelze sich befinden, ihre elektrische Ladung mit dem Natrium austauschen können. Das ist völlig richtig, aber wenn das geschehen ist, werden weitere Mengen ionisiert und erleiden die gleiche Veränderung, denn bei konstanter Temperatur muß auch das Verhältnis zwischen ionisierten und nicht ionisierten Magnesiumatomen in der Chloridschmelze konstant bleiben, so daß, wenn die Magnesiumionen durch Natrium ersetzt sind, andere Moleküle des Magnesiumchlorids ionisiert werden, um so das Gleichgewicht wieder herzustellen. Das Element Kohlenstoff wird am häufigsten gebraucht, um andere Elemente aus ihren Verbindungen mit Sauerstoff zu verdrängen. In diesem Falle ist von elektrischen Wirkungen wenig oder gar nichts bekannt, jedoch führt uns die Analogie dazu, die Wirkung dieses Elementes in gleicher Weise einem Austausch von Elektronen zwischen dem verdrängten Element und dem Kohlenstoff zuzuschreiben. Hier jedoch entweicht der Kohlenstoff, sobald er sich mit dem Sauerstoff verbunden hat, der vorher in Verbindung mit dem in Freiheit gesetzten Elemente war, in Form von Gas, $CE_2 O$.

Eine wesentliche Bedingung für die Herstellung von Elementen nach dieser Methode durch Umsetzung ist, daß das Element, welches in freiem Zustande hergestellt

werden soll, sich nicht selbst mit dem Element verbindet, das für seine Verdrängung verwendet wird. So kann Chlor nicht gebraucht werden, um Kohlenstoff oder Schwefel aus der Verbindung dieser beiden Elemente, dem Kohlenstoffbisulfid, abzuscheiden, da es sich selbst mit beiden, sowohl dem Kohlenstoff, als auch dem Schwefel, verbindet und ein Gemisch von Chlorschwefel mit Chlorkohlenstoff bildet. Im allgemeinen ist jedoch diese Schwierigkeit nicht zu befürchten.

Die Elemente, welche hauptsächlich angewendet werden, um andere aus ihren Verbindungen in Freiheit zu setzen, sind folgende:

1. Wasserstoffgas bei Rotglut macht Elemente aus ihren Sauerstoff- oder Chlorverbindungen frei.

2. Ionisierter Wasserstoff im Augenblicke, in welchem er Elektronen aufnimmt, oder Wasserstoff „in statu nascendi“, d. h. Wasserstoff, der aus seinen Verbindungen durch Metalle in Freiheit gesetzt wird, macht ebenfalls Elemente aus ihren Chlor- oder Sauerstoffverbindungen, oder aus ihren Salzen frei.

3. Metallisches Natrium verdrängt Elemente aus ihren Chlor- oder Fluorverbindungen.

4. Metallisches Magnesium verdrängt Elemente aus ihren Chlor- und Sauerstoffverbindungen.

5. Metallisches Aluminium verdrängt Elemente aus ihren Sauerstoffverbindungen.

6. Metallisches Eisen verdrängt Elemente aus ihren Sulfiden.

7. Fluor macht Sauerstoff aus Wasser frei, Chlor unter Einwirkung des Sonnenlichtes wirkt ebenso, aber langsam. Chlor verdrängt Brom und Brom Jod.

8. Am häufigsten wird Kohlenstoff gebraucht, um andere Elemente in Freiheit zu setzen. Er verbindet sich mit Sauerstoff unter Bildung von Kohlenoxyd oder Kohlen-

säureanhydrid (Kohlendioxyd), indem es die Elemente, die mit dem Sauerstoff verbunden waren, frei macht.

Der Kostenpunkt oder die leichtere Ausführbarkeit entscheidet oft, welche von diesen Methoden anzuwenden ist. In folgendem werden nur die allgemein gebrauchten Verfahren beschrieben. Es muß noch erwähnt werden, daß die Anwendung dieser Prozesse nicht immer zur Isolierung des Elementes führt, in vielen Fällen entsteht eine Verbindung, welche nur weniger von dem Element enthält, das entfernt werden sollte, als die ursprüngliche Verbindung. Häufig ist es schwer, zu entscheiden, ob das Element wirklich in Freiheit gesetzt wurde oder nicht. Es sind oft eingehende Untersuchungen erforderlich, um diese Frage zu entscheiden.

Einteilung der Elemente. — Es ist seit langem bekannt, daß gewisse Elemente einander sehr ähnlich sind. So sind die Metalle Natrium und Kalium, die von Sir Humphry Davy entdeckt wurden, beide weiß, weich, leicht oxydierbar und bilden mit allen Säuren lösliche Salze, die einander in der Farbe, in der Kristallform und auch in anderen Eigenschaften gleichen. Die später entdeckten Metalle Lithium, Rubidium und Cäsium sind auch dem Kalium und Natrium sehr ähnlich. Auch ihre Atomgewichte wachsen fortschreitend, so haben wir die Reihe: $Li = 7$, $Na = 23$, $K = 39{,}1$, $Rb = 85$ und $Cs = 133$. Ähnliche Reihen sind mit Calcium, Strontium und Baryum. ferner mit Magnesium, Zink und Kadmium u. s. w. aufgestellt worden. Erst im Jahre 1863 machte John Newlands darauf aufmerksam, daß eine merkwürdige Regelmäßigkeit zu konstatieren ist, wenn die Elemente nach ihren Atomgewichten geordnet werden. Sie ist zu erkennen, wenn man mit Übergehung des Wasserstoffes das erste, achte, fünfzehnte, kurz alle Elemente so untereinander ordnet, daß „die Differenz zwischen der Nummer des niedrigsten Gliedes einer Gruppe

und der des unmittelbar darüber stehenden Elementes 7 beträgt. Mit anderen Worten, wenn man von einem bestimmten Elemente ausgeht, ist das achte Element gleichsam eine Wiederholung des ersten, wie die acht Noten der Oktave in der Musik“. Diese Vorstellung wurde später unabhängig voneinander von Lothar Meyer und D. Mendelejeff weiter ausgearbeitet und ist jetzt, trotz mancher Schwierigkeiten, als die Grundlage für die Einteilung der chemischen Elemente angenommen worden.

Die Tabelle mag in der nebenstehenden Form (Seite 67) gegeben werden, obwohl es noch viele andere Wege gibt, die Reihenfolge der Elemente darzustellen.

Man wird bemerken, daß die Zahl der Elemente in den ersten zwei Horizontalreihen nicht sieben, sondern acht ist, und daher jedes neunte und nicht jedes achte Element Ähnlichkeit mit seinem Vorgänger in der Vertikalreihe zeigt. Die nicht vor langer Zeit entdeckten Elemente in der zweiten Vertikalreihe sind die Ursache hierfür. Man wird auch sehen, daß es durch Umschlagen des Blättchens nach der einen oder anderen Seite möglich ist, neue Reihen von Elementen in die dritte und die folgenden Reihen unter die Elemente der ersten und zweiten Reihe zu setzen. Diese beiden Reihen heißen „kurze Perioden“, die anderen „lange Perioden“. Sicherlich werden durch diese Anordnung der Elemente die Analogieen deutlicher zum Ausdruck gebracht, als wenn lange und kurze Perioden nicht berücksichtigt werden.

Valenz. — Die römischen Zahlen unter den Vertikalreihen bedeuten die „Valenz“ der Elemente. Ein Element, das sich mit einem Atom Wasserstoff verbinden oder an dessen Stelle treten kann, mit anderen Worten, dessen Äquivalent- und Atomgewicht identisch ist (siehe Seite 20), wird einwertig genannt. So verdrängen 23 g Natrium 1 g Wasserstoff aus dem Wasser oder Chlorwasserstoff und bilden Natriumhydroxyd oder Chlornatrium. Durch

Die Atomgewichte der Elemente, nach dem periodischen System geordnet[1]).

H	*He*	*Li*	*Be*	*B*	*C*	*N*	*O*	
1	4	7	9	11	12	14	16	
F	*Ne*	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*P*	*S*	
19	20	23	24	27	28	31	32	
Cl	*A*	*K*	*Ca*	*Sc*	*Ti*	*V*	*Cr*	*Mn*
35	40	39	40	44	48	51	52	55
Br	*Kr*	*Rb*	*Sr*	*Y*	*Zr*	*Nb*	*Mo*	?
80	82	85	87	89	90	94	96	98
I	*Xe*	*Cs*	*Ba*	*La*	*Ce*	*Nd*	*Pr*	*Sm*
127	128	133	137	142	140	141	144	
				Yb	?	*Ta*	*W*	?
				173		182	184	
					Th	?	*U*	
					232		240	
I bis VII	0	I	II	III	IV	V bis I	VI bis II	VII bis II

die Messungen der spezifischen Wärme ist das Atomgewicht des Natriums mit 23 bestimmt worden. Es ist also gleich dem Äquivalent des Natriums, mithin ist dieses Metall einwertig. Das Element Sauerstoff ist zweiwertig, weil im Wasser 2 g Wasserstoff mit 16 g Sauerstoff ver-

1) Es ist gleichgültig, welches Element die Reihe beginnt. Die bequemste Form dieser Aufzeichnung ist die zweier Cylinder, auf welchen die Elemente in Spirallinien angeordnet sind, so daß sich Sauerstoff und Fluor, Schwefel und Chlor rings um den kleineren Cylinder folgen, ebenso Selen und Brom, Tellur und Jod u. s. w. rings um den großen Cylinder. Die Atomgewichte sind hier nur annähernd genau wiedergegeben.

bunden sind, mithin sein Äquivalent 8 beträgt. Sauerstoff ist aber 16 mal so schwer als Wasserstoff, d. h. ein Molekül Sauerstoff ist 16 mal so schwer als ein Molekül Wasserstoff. Da man annimmt, daß ein Molekül jedes dieser Körper aus zwei Atomen besteht, so ist auch ein Atom Sauerstoff 16 mal so schwer als ein Atom Wasserstoff. Das Atomgewicht des Sauerstoffs ist also 16. Da aber das Äquivalent 8 ist, ist das Atomgewicht das Zweifache des Äquivalents, daher die Bezeichnung „zweiwertig".

Ebenso gibt es drei-, vier-, fünf-, sechs-, siebenwertige Elemente und vielleicht auch ein achtwertiges.

Valenz der Elemente. — Da Elemente mehr als ein Äquivalent haben können (siehe Seite 20), können sie auch mehr als eine Valenz besitzen. Es gibt jedoch gewisse Elemente, die, soweit bekannt ist, nur eine Valenz haben. Beispiele hierfür sind die Lithium-, Beryllium- und die Borreihe. Die Mehrzahl der Elemente aber zeigt mehr als eine Valenz, je nach den Umständen. So sind folgende Verbindungen des Stickstoffs bekannt, welche den Formeln NO, NH_3, NO_2 und $NH_4\,Cl$ entsprechen. Das Stickstoffatom ist da zunächst mit einem Atom des zweiwertigen Sauerstoffs verbunden, ist also zweiwertig, ferner mit drei Atomen des einwertigen Wasserstoffs, mithin ist es dreiwertig, dann mit zwei Atomen des zweiwertigen Sauerstoffs, woraus folgt, daß der Stickstoff vierwertig ist. Endlich ist er im Ammoniumchlorid $NH_4\,Cl$ mit vier einwertigen Wasserstoffatomen und einem einwertigen Chloratom, also zusammen mit fünf einwertigen Atomen verbunden, woraus man schließen muß, daß er fünfwertig ist. Sein Atomgewicht ist aus seiner Dichte mit 14 berechnet worden. Seine Äquivalente in diesen Verbindungen sind also $\frac{14}{2}$, $\frac{14}{3}$, $\frac{14}{4}$ und $\frac{14}{5}$. Diese Eigentümlichkeit macht die Einteilung mancher Elemente sehr schwierig.

Wenn wir die Valenz eines Elementes bestimmen wollen, so bietet sich uns noch eine Schwierigkeit, welche mit der „Struktur“ der Verbindungen zusammenhängt. Von diesem Gegenstande wird in den folgenden Kapiteln häufig die Rede sein, es genügt daher, hier nur eine Vorstellung von dem Problem einer zweckmäßigen Einteilung der Elemente zu geben.

Die Gestalt der Atome kennen wir nicht. Es sind allerdings verschiedene Theorieen aufgestellt worden, die möglicherweise zu einer richtigen Auffassung ihres Aussehens und ihrer Bewegungen führen, welche aber nicht scharf genug bestimmt und auf Tatsachen gestützt sind, so daß es genügt, sie nur kurz zu erwähnen. Für alle praktischen Beispiele reicht es aus, in Ermangelung einer besseren Erklärung, die Atome als harte, elastische Kugeln anzusehen und sich die Verbindungen durch Nebeneinanderstellung dieser Kugeln entstanden zu denken. Wir nehmen an, daß diese Atome mit Elektronen verbunden sind, über deren Gestalt wir nichts wissen. Daß diese Auffassung weit von der Wirklichkeit abweicht, dürfte mehr als wahrscheinlich sein, doch muß sie uns zunächst genügen. In Betreff der Bindungen der Atome im Molekül können jedoch aus den chemischen Vorgängen sichere Schlüsse gezogen werden. Es ist gewiß, daß Moleküle und Elektronen eine Ausdehnung nach drei Dimensionen haben, aber gerade so, wie es möglich ist, feste Körper auf einer Ebene mit Hilfe der Perspektive darzustellen, ist es auch zulässig, die Moleküle so zu zeichnen, als wenn sie aus Atomen zusammengesetzt wären, die in einer Ebene liegen, und diese Darstellung ist so lange zulässig, bis wir Fälle finden, bei denen eine Ausdehnung nach drei Dimensionen angenommen werden muß. Wir werden später sehen, daß bei gewissen Verbindungen solche körperliche Modelle von Molekülen erforderlich sind, in der Regel aber kann man auf sie ver-

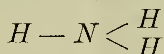
zichten. Anstatt die Atome als Kreise oder projizierte Kugeln aufzuzeichnen, werden nur ihre Symbole gebraucht. Die Bindung wird durch einen Strich, der die Atome verbindet, angedeutet. So erhalten die einwertigen Atome einen Strich, der von dem Atome ausgeht, die zweiwertigen zwei, die dreiwertigen drei u. s. w.

Strukturformeln. — Der einfachste Fall, den wir uns denken können, ist der, daß eine Verbindung aus zwei einwertigen Atomen besteht, z. B. wie Chlorwasserstoff. Die Strukturformel dafür ist $H - Cl$. Eine Verbindung von einem zweiwertigen Atome mit zwei einwertigen, wie z. B. Wasser, oder diesem analog Schwefelwasserstoff, muß die Formel haben:

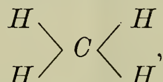


$$H - O - H \text{ oder } H - S - H.$$

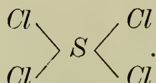
Die Verbindung eines dreiwertigen Atoms mit drei einwertigen, z. B. Ammoniak, muß geschrieben werden:



und die eines vierwertigen Atoms mit vier einwertigen



worin das Kohlenstoffatom vierwertig ist. Diese letzte Verbindung heißt Methan oder Sumpfgas. Das Schwefelatom ist nicht immer zweiwertig, in manchen Fällen, z. B. in seinen Verbindungen mit Chlor oder mit Sauerstoff, ist es vierwertig. Das Schwefeltetrachlorid zunächst hat die Formel:



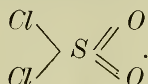
Das Schwefeldioxyd wird durch die Formel:



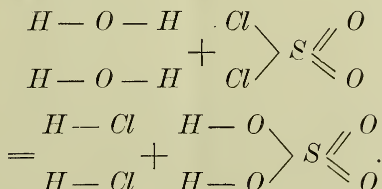
$$O = S = O$$

dargestellt. Das letztere vereinigt sich direkt mit Chlor, wenn man ein Gemisch der beiden Gase dem Sonnenlicht aussetzt, zu einer Verbindung, die Sulphurylchlorid

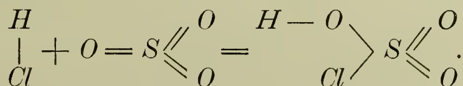
genannt wird, und die empirische Formel: $SO_2 Cl_2$ hat, In dieser Verbindung gilt der Schwefel als sechswertig, die Strukturformel muß also sein:



Das Sulphurylchlorid reagiert sofort mit Wasser, sobald es mit diesem in Berührung kommt, und es entsteht Schwefelsäure neben Chlorwasserstoff. Diese Veränderung kann durch die folgenden Strukturformeln gekennzeichnet werden:



Die Chloratome des Sulphurylchlorids vereinigen sich mit zwei Wasserstoffatomen zweier Wassermoleküle und es bleiben die Reste $— O — H$, die „Hydroxylgruppen“ genannt werden, zurück, welche an die Stelle der Chloratome treten, indem sie Sulphurylhydroxyd, das gewöhnlich Schwefelsäure genannt wird, bilden. Wenn die eben genannte Darstellung richtig ist, dann muß eine Zwischensubstanz existieren, die man „Sulphurylhydroxychlorid“ nennen könnte, welche ein Chloratom und eine Hydroxylgruppe, beide in Verbindung mit Sulphuryl enthalten müßte. Dieser Körper kann durch direkte Vereinigung von Schwefeltrioxyd, einer Verbindung von Schwefel mit drei Atomen Sauerstoff, mit Chlorwasserstoff erhalten werden. Hier muß eine Umlagerung des Wasserstoffatoms erfolgen, wie aus der folgenden Gleichung hervorgeht:



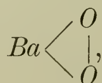
In gleicher Weise, wie die oben gegebenen Schemen zeigen, kann die Bindung der Atome in allen Verbindungen aufgezeichnet werden, manchmal aber ist es schwierig, die Struktur festzustellen. Nehmen wir ein Beispiel: Die spezifische Wärme des Elementes Baryum zeigt, daß sein Atomgewicht nicht weit von 137 entfernt liegen kann. Die Analyse seines Chlorids ergibt, daß $\frac{137}{2}$ g Baryum mit 35,5 g Chlor verbunden sind, 35,5 ist das Äquivalent des Chlors, mithin ist 63,5 das Äquivalent des Baryums und $63{,}5 \times 2 = 137$ sein Atomgewicht. Das gewöhnliche Baryumoxyd entspricht dieser Zahl, denn es enthält 137 g Baryum in Verbindung mit 16 g Sauerstoff. Wir nehmen also Baryum als zweiwertig an. Erhitzt man jedoch Baryumoxyd im Sauerstoffstrom auf dunkle Rotglut, so verbindet sich noch ein zweites Atom Sauerstoff mit dem Oxyd, und die Verbindung $Ba\,O_2$ enthält dann 137 g Baryum auf 32 g Sauerstoff. Ist Baryum also vierwertig?

Unter allen den vielen Baryumverbindungen ist nicht eine bekannt, in welcher ein Atom Baryum mit mehr als zwei einwertigen Atomen verbunden ist. Wird z. B. Baryumdioxyd mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so werden die zwei Atome Sauerstoff nicht durch vier Atome Chlor ersetzt, sondern die Umsetzung ist folgende:

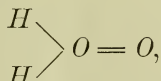


$$Ba\,O_2 + 2\,H\,Cl = Ba\,Cl_2 + H_2\,O_2.$$

Es entsteht Wasserstoffdioxyd. Nun ist durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung ermittelt worden, daß Wasserstoffdioxyd die Formel $H_2\,O_2$ und nicht HO hat, deshalb muß man annehmen, daß es aus zwei miteinander verbundenen Hydroxylgruppen besteht, nämlich $H — O — O — H$. Baryumdioxyd würde also sein:



in dem die zwei Sauerstoffatome miteinander verbunden sind. Es gibt noch viele Beispiele einer ähnlichen Bindung. Man könnte jedoch auch annehmen, daß das eine Sauerstoffatom vierwertig ist, während das andere zweiwertig bleibt, also



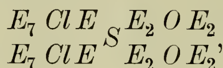
Baryumdioxyd würde dann sein: $Ba = O = O$. Beide Anschauungen können durch Beweisgründe gestützt werden, es ist also noch eine offene Frage, welche von beiden den Vorzug beanspruchen darf. Sicher ist jedoch, daß Baryum nicht vierwertig ist.

Bei anderen Beispielen ist der Beweis durchaus nicht so klar, so daß man dann betreffs der richtigen Einteilung der betreffenden Elemente sehr im Zweifel ist.

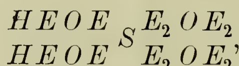
Die Elektronentheorie gibt uns eine befriedigende Aufklärung über die Valenz. Die „Bindungen“ und „Affinitäten“, deren man sich lange Zeit bediente, um die Valenz auszudrücken, kann man sich als Abkürzungen des für die Elektronen verwendeten Zeichens E denken. So schrieb man $H - Cl$, anstatt $HECl$. Allerdings hat das Chlor auch, wie wir auf Seite 57 gesehen haben, „latente“ Affinitäten, doch werden diese in der Strukturformel in der Regel nicht ausgedrückt. Die der Elektronentheorie entsprechend zu schreibende Formel für HCl müßte $HEClE_7$ sein, worin E_7 latent ist. In diesem Falle müßte in einer wässerigen Lösung von Chlorwasserstoff das Chlorion mit $EClE_7$ bezeichnet werden. Man kann es auch mit $-Cl$ wiedergeben, da E_7 als latent angesehen wird. Gewöhnlich aber sagen wir: „Wasserstoff und Chlor sind einwertig, jedes besitzt eine Affinität“.

Die übrigen, auf Seite 70 angegebenen Formeln müßten mit den Elektronenzeichen versehen: $H_3E_3NE_5$

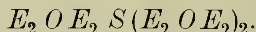
und $H_4 E_4 CE_4$ geschrieben werden. SO_2 wäre dann $E_2 SE_4 O_2 E_4$, denn Schwefel ist sechswertig und in dieser Verbindung sind zwei Elektronen davon latent. Sulphurylchlorid wäre zu schreiben:



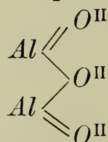
Schwefelsäure:



Schwefeltrioxyd:



Ein Metallatom besteht aus einem Ion, verbunden mit einem oder mehreren Elektronen. $E\,Na$ ist ein Atom des Natriummetalls, $E_2\,Ba$ des Baryums, $E_3\,Al$ des Aluminiums. Man pflegt auch oft zu schreiben: Na^{I}, Ba^{II}, Al^{III}, die römischen Ziffern bedeuten die Zahl der Valenzen oder der Elektronen. Natriumoxyd hat die Formel $Na_2 E_2 O$, oder wenn die latenten Elektronen des Sauerstoffs berücksichtigt werden, $Na_2\,E_2\,O\,E_2$. Dies kann man auch $Na_2 = O^{II}$ schreiben; die römische II bezeichnet die latenten Elektronen. Ebenso kann man $Ba = O^{II}$ anstatt $Ba\,E_2\,O\,E_2$ und



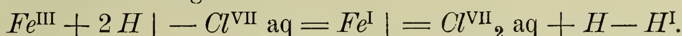
anstatt $Al_2\,E_6\,O_3\,E_6$ schreiben. Aluminiumoxyd kann elektrolysiert werden, wenn es in geschmolzenem Kryolith gelöst ist. Das ist die jetzt gebräuchliche Methode, Aluminium herzustellen. In gelöstem Zustande ist dann das Aluminiumoxyd in $2\,Al$ und $3\,E_2\,O\,E_2$ oder $2\,Al$ und $3 = O^{II}$ ionisiert.

Ein Metall braucht beim Lösen nicht alle seine Elektronen abzugeben. Wenn man metallisches Eisen, welches

wahrscheinlich $E_3 Fe$ ist, in Salzsäure löst, so würde die Reaktion folgende sein:

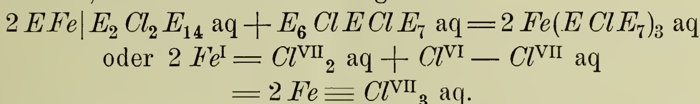
$$E_3 Fe + 2H \mid E Cl E_7 \text{ aq} = E Fe (E Cl E_7)_2 \text{ aq} + HEHE,$$

oder anders ausgedrückt:



$$Fe^{\text{III}} + 2H \mid -Cl^{\text{VII}} \text{ aq} = Fe^{\text{I}} \mid = Cl^{\text{VII}}{}_2 \text{ aq} + H - H^{\text{I}}.$$

Leitet man Chlorgas in eine Lösung von Eisenchlorür, so wird Eisenchlorid gebildet:



$$2 E Fe \mid E_2 Cl_2 E_{14} \text{ aq} + E_6 Cl E Cl E_7 \text{ aq} = 2 Fe (E Cl E_7)_3 \text{ aq}$$

$$\text{oder } 2 Fe^{\text{I}} = Cl^{\text{VII}}{}_2 \text{ aq} + Cl^{\text{VI}} - Cl^{\text{VII}} \text{ aq}$$

$$= 2 Fe \equiv Cl^{\text{VII}}{}_3 \text{ aq}.$$

Eisenchlorür in wässeriger Lösung ist zum großen Teil ionisiert in Fe und $2 E Cl E_7$, und Eisenchlorid in Fe und $3 E Cl E_7$.

Es ist weder erforderlich, noch auch üblich, bei allen Gleichungen den Austausch der Elektronen mit aufzuzeichnen, doch können alle chemischen Umsetzungen in der oben angegebenen Weise leicht veranschaulicht werden.

Würden sich alle Elemente miteinander verbinden können, so würde, wie leicht einzusehen ist, die Zahl der Verbindungen ungeheuer groß sein und kein Mensch könnte hoffen, sie alle zu beherrschen. Es gibt aber nur eine bestimmte Zahl von Elementen, die mit den übrigen gut definierte Verbindungen bilden, daher ist deren Einteilung keine so schwierige Aufgabe, als man vermuten könnte.

Die Klassen sind folgende:

Einteilung der Verbindungen. —

1. Wasserstoff verbindet sich mit einigen Elementen unter Bildung von Hydriden.

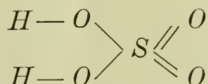
2. Fluor, Chlor, Brom und Jod verbinden sich mit den meisten Elementen und bilden Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide. Diese Gruppe von Elementen nennt man „Halogene“ und ihre Verbindungen werden oft als Halide bezeichnet.

3. Sauerstoff und Schwefel verbinden sich auch mit den meisten Elementen, ihre Verbindungen heißen Oxyde und Sulfide. Die verhältnismäßig seltenen Elemente Selen und Tellur bilden ähnliche Verbindungen, die Selenide und Telluride genannt werden.

Eine sehr große und wichtige Klasse bilden die Verbindungen, in welchen Sauerstoff einerseits an Wasserstoff, anderseits an ein anderes Element gebunden ist. Diese Verbindungen kann man in zwei getrennte Klassen teilen, je nach ihrem Verhalten in wässerigen Lösungen. Die Verbindungen beider Klassen sind ionisiert, aber die Ionen sind verschieden, je nach der Klasse, welcher sie angehören. Ein Beispiel der einen Klasse ist die Verbindung $H — O — O — Cl$, die nur in wässeriger Lösung bekannt ist, denn sie zersetzt sich, wenn man sie aus dem Wasser abscheiden will. Die wässerige Lösung ist nur schwach ionisiert, die Ionen sind H und $— O — Cl$. Der Wasserstoff kann durch Metalle ersetzt werden, wodurch „Salze“ entstehen, die auch ionisiert sind, aber in viel höherem Maße als $H — O — Cl$. So haben wir $K — O — Cl$, $Ca = (O — Cl)_2$ und ähnliche Salze, die in Lösung in K und $— O — Cl$ und Ca und $(— O\,Cl)_2$ dissociiert sind. Solche Hydroxyde werden Säuren genannt.

Es scheint indessen, daß Elemente, welche diese Klasse von Hydroxyden bilden, in der Regel nicht im stande sind, mehrere Hydroxylgruppen gleichzeitig gebunden zu halten, deshalb sind derartige Verbindungen im allgemeinen eine Mischung von Oxyden und Hydroxyden. Man könnte sich z. B. denken, daß dreiwertiger Stickstoff in Verbindung mit drei Hydroxylgruppen sein könnte, entsprechend der Formel $H — O — N \begin{cases} O — H \\ O — H \end{cases}$. Diese Verbindung ist aber nicht beständig und gibt unter Wasserverlust einen Körper, der Hydroxyd und Oxyd ist,

$H - O - N = O$. Die Ionen sind $O - N = O$ und H. Ein anderes ähnliches Beispiel ist die Schwefelsäure. Da sie sechswertigen Schwefel enthält, kann man annehmen, daß das entsprechende Hydroxyd des Schwefels $S(OH)_6$ sein würde, durch Verlust von zwei Molekülen Wasser entsteht Schwefelsäure, die, wie schon erwähnt, die Formel



hat. Ihre Ionen sind H, H und SO_4, oder manchmal H und HSO_4. Die Salze dieser letztgenannten Säuren sind $M - O - N = O$ und $(M - O)_2 = SO_2$, wo M anstatt eines einwertigen Metalles gesetzt ist.

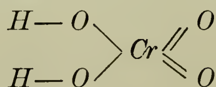
Nomenklatur von Verbindungen. — Die Nomenklatur dieser Klasse von Körpern verdanken wir einer Kommission, unter deren Mitgliedern sich Lavoisier befand. Nach seiner Entdeckung der wahren Natur des Sauerstoffs nahm er naturgemäß an, daß dieser den Haupteinfluß bei Bildung von Verbindungen habe. Die bestbekannten und zuerst entdeckten Säuren erhielten ihren Namen nach dem Körper, aus dem sie dargestellt wurden: Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorsäure u. s. w. ohne Hinzufügung einer Zwischen- oder Vorsilbe. Die Salze dieser Säuren wurden Sulfate, Nitrate und Chlorate genannt. Enthielt die Säure ein Atom Sauerstoff weniger, so wurde die Silbe „ig“ eingeschoben: Schweflige Säure salpetrige Säure, chlorige Säure. Deren Salze wurden Sulfite, Nitrite, Chlorite genannt. Enthielt die Säuren noch ein Atom Sauerstoff weniger, so setzte man vor den Namen Säure das Wort „unter“, z. B. unterchlorige Säure. Die entsprechenden Salze erhielten die griechische Vorsilbe „hypo“, Hypochlorite. Säuren und Salze, welche ein Atom Sauerstoff mehr enthielten, als die erstgenannten, wurden mit der Vorsilbe „Über“ oder „Per“ versehen, z. B. Über-

schwefelsäure, Überchlorsäure oder Perchlorsäure, ihre Salze heißen Persulfate und Perchlorate. Diese Nomenklatur ist jetzt noch beibehalten. Folgende Tabelle zeigt ihre Anwendung:

Unterchlorige Säure	$HOCl$,
Chlorige Säure	$HOClO$,
Chlorsäure	$HOClO_2$,
Perchlorsäure	$HOClO_3$,
Kaliumhypochlorit	$KOCl$,
Kaliumchlorit	$KOClO$,
Kaliumchlorat	$KOClO_2$,
Kaliumperchlorat	$KOClO_3$.

2. Die Hydroxyde der zweiten Klasse werden „Hydrooxyde" genannt. Die Glieder dieser Klasse sind so ionisiert, daß immer ein Ion das Hydroxyl $-OH$ ist. Als Beispiele wollen wir das Natriumhydroxyd, $Na-O-H$, und das Calciumhydroxyd $Ca=(O-H)_2$ wählen. Die Lösungen dieser Verbindungen in Wasser enthalten die Ionen Na und $-OH$, ferner Ca und $=(OH)_2$. Solche Hydroxyde werden Basen genannt. Dieser Name wird aber auch ohne Unterschied für Oxyde verwendet, die durch Wasseraufnahme Basen bilden. So nennt man CuO und $Cu(OH)_2$ Basen.

Es kommt vor, daß dasselbe Element eine Base oder eine Säure bildet, je nach seiner Valenz. Das Element Chrom ist ein Beispiel dafür. Chromoxydul hat die Formel $Cr=O$, das entsprechende Chlorid $Cr=Cl_2$. Das Hydroxyd ist analog dem Chlorid, es hat die Formel $Cr=(OH)_2$. Außerdem gibt es noch ein Trioxyd des Chroms, CrO_3, worin Chrom sechswertig ist. Dessen Hydroxyd ist nicht bekannt, wohl aber die Säure, die gleich der Schwefelsäure die Formel

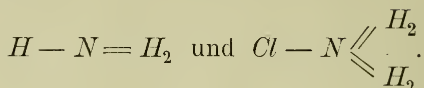


hat. Dies ist ein Beispiel einer Regel von ganz allgemeiner Gültigkeit, daß nämlich der Charakter einer Verbindung sowohl von der Natur der darin enthaltenen Elemente, als auch von deren Valenz und der Struktur der Verbindung abhängt.

3. Schwefel, und in geringerem Grade Selen und Tellur, gleichen dem Sauerstoff, denn sie bilden auch Salze ähnlich den beschriebenen, ferner auch Säuren und den Hydroxyden analoge Basen. Die Nomenklatur entspricht auch derjenigen der Oxyde, nur daß vor die Schwefelverbindungen die Silbe „Sulfo“ oder „Thio“ gesetzt wird. Wir haben ein Karbonat $K_2 CO_3$ und ein Sulfo- oder Thiokarbonat $K_2 CS_3$. In einigen seltenen Fällen treten auch Selen oder Tellur in gleicher Weise ein, dann werden die Worte „Selenio“ oder „Tellurio“ vorgesetzt. Den Hydroxyden analoge Verbindungen heißen „Hydrosulfide“, „Hydroselenide“ und „Hydrotelluride“.

4. Verbindungen des Stickstoffs, Phosphors, Arsens und Antimons mit anderen Elementen werden Nitride, Phosphide, Arsenide und Antimonide genannt. Gerade wie es Sauerstoffverbindungen gibt, in denen an den Sauerstoff gleichzeitig Wasserstoff und andere Elemente gebunden sind, gibt es auch derartige Stickstoffverbindungen. Die Verbindung des Stickstoffs und Wasserstoffs, Ammoniak, dessen Formel NH_3 ist, verbindet sich mit Säuren zu Salzen. Ammoniumchlorid, $NH_4 Cl$ z. B. entsteht durch direkte Vereinigung von NH_3 mit Chlorwasserstoff, HCl, wenn geringe Mengen von Feuchtigkeit zugegen sind. In wässerigen Lösungen ist das Salz partiell ionisiert, die Ionen sind $H_4 E_4 N E_4$ und $E Cl E_7$ oder $H_4 N^{V}$ und $— Cl^{VII}$. Darin gleicht es dem Natriumchlorid, $Na Cl$, und, um diese Ähnlichkeit zum Ausdruck zu bringen, wurde der Name „Ammonium“ gewählt. Man nimmt an, daß bei Bildung von Ammoniumchlorid und auch bei Vereinigung jeder anderen Säure mit Ammoniak

der Stickstoff seine Valenz ändert; er geht aus dem dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand über. Die Strukturformeln sind:



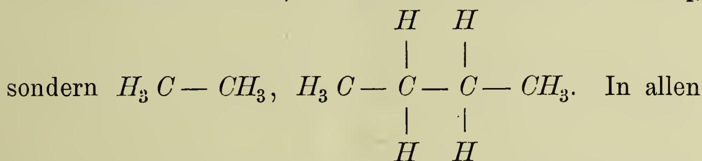
Sogar „substituierte Ammoniake“ haben die Eigenschaft, sich mit Säuren zu verbinden. Kupferbromid, $Br_2\,Cu$ z. B. vereinigt sich direkt mit Ammoniak und gibt $Cu = (NH_2)_2\,2\,HBr$ oder $Cu = (NH_3)_2\,Br$. Man erkennt, daß das zweiwertige Kupferatom an Stelle von zwei einwertigen Wasserstoffatomen in zwei Moleküle Ammoniumbromid eingetreten ist.

Gerade wie eine Gruppe von Elementen die Stelle des Wasserstoffs im Wasser einnehmen kann, kann sie sich auch an die Stelle des Wasserstoffs im Ammoniak setzen. Die schon erwähnte Formel der Schwefelsäure, $H_2\,SO_4$, kann offenbar auch $SO_2 = (OH)_2$ geschrieben und als zwei Moleküle Wasser angesehen werden, in denen zwei Wasserstoffatome durch die zweiwertige Gruppe SO_2 ersetzt sind. Diese Auffassung ist auch identisch mit der schon auf Seite 71 gegebenen Strukturformel. Beim Stickstoff ist dasselbe der Fall. Die Verbindung $SO_2 = (NH_2)_2$ ist auch bekannt. Man kann sie aus zwei Molekülen Ammoniak entstanden denken, in denen zwei Atome Wasserstoff durch die zweiwertige Gruppe SO_2'' verdrängt wurden.

Ähnliche Verbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons sind nicht bekannt.

5. Verbindungen des Kohlenstoffs und des Siliciums mit anderen Elementen werden Carbide und Silicide genannt. Die Carbide sind außerordentlich zahlreich wegen der Fähigkeit des Kohlenstoffs, Verbindungen zu bilden, in denen zwei oder mehr Atome Kohlenstoff miteinander verbunden sind. Wir haben gesehen, daß ein Molekül

Wasserstoff aus zwei Atomen besteht, ebenso ein Molekül Sauerstoff. Wir kennen aber keine Verbindung des Sauerstoffs, in der mehr als drei Atome desselben miteinander verbunden sind. Beim Kohlenstoff ist der Fall ein anderer. Betrachten wir zunächst nur die Verbindungen mit Wasserstoff allein, so haben wir nicht nur CH_4,



sondern $H_3C — CH_3$, $H_3C — \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} — \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} — CH_3$. In allen diesen Verbindungen ist das Element Kohlenstoff vierwertig und ist entweder an Wasserstoff oder an ein anderes Kohlenstoffatom gebunden. Es können auch in diesen Verbindungen die Wasserstoffatome durch andere Elemente ersetzt werden. Ein Atom Chlor z. B. kann an die Stelle eines Wasserstoffatoms in einer dieser Verbindungen treten, oder ein oder mehrere Atome Wasserstoff können durch Hydroxylgruppen — OH ersetzt werden, oder zwei einwertige Wasserstoffatome durch ein zweiwertiges Sauerstoffatom, oder drei Atome durch den dreiwertigen Stickstoff und so fort. Das macht die Chemie der Kohlenstoffverbindungen sehr kompliziert, aber gleichzeitig gewährt es die Mittel, mit deren Hilfe die zahlreichen, die Pflanzen- und Tierzelle bildenden Verbindungen aufgebaut werden können, denn diese bestehen zum größten Teil aus Kohlenstoffverbindungen, in denen auch andere Elemente an Kohlenstoffatome gebunden sind. Dieser Teil der Chemie wird allgemein „organische Chemie“ genannt und wird besonders behandelt werden.

6. Viele zu der Klasse der Metalle gehörige Elemente, wie Eisen, Blei, Kupfer, Natrium u. s. w., bilden miteinander Verbindungen. Dieselben nennt man gewöhnlich „Legierungen“; es muß jedoch erwähnt werden, daß der Name „Legierung“ oft für gewöhnliche Metallmischungen

angewendet wird, wo gar keine wirkliche Verbindung vorliegt.

Dies sind die Klassen, in die man die chemischen Verbindungen einteilen kann. In einer kurzen Übersicht, wie der vorliegenden, ist es natürlich nur möglich, einige wenige dieser Verbindungen zu betrachten, und es werden nur die ausgewählt, die am besten die Natur der einzelnen Gruppen kennzeichnen. Sie werden im zweiten Bande besprochen werden.

Kapitel V.

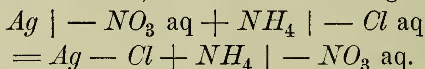
Verfahren zur Bestimmung der Äquivalente der Elemente und ihrer Molekulargewichte. — Allotropie.

Die Bedeutung des Wortes „Äquivalent“ wurde schon auf Seite 20 erläutert, jetzt wollen wir betrachten, in welcher Weise das Äquivalent eines Elementes bestimmt wird. Wie schon erwähnt, wird eine Verbindung des Elementes analysiert, vorzugsweise eine solche mit Wasserstoff, Sauerstoff oder Chlor. Das Gewicht des Elementes, welches in Verbindung mit 8 Gewichtsteilen Sauerstoff ist, oder dieselben ersetzen kann, wird das Äquivalent der Verbindung genannt. Eine solche direkte Methode für die Bestimmung des Äquivalentes kann jedoch nur selten angewendet werden, denn es ist nicht immer möglich, eine Verbindung des Elementes mit Wasserstoff zu erhalten oder seinem Oxyde den Sauerstoff, bezw. dem Chloride das Chlor zu entziehen. Tatsächlich muß jedes Element besonders studiert und für dasselbe eine Methode gefunden werden, die zu dem gewünschten Ziele führt. Vor allen Dingen ist es nötig, daß die Verbindung, welche zur Untersuchung verwendet wird, rein ist, d. h. daß sie keine anderen Elemente enthält, als die, welche man bestimmen will, und daß diese Verbindung beständig und gut charakterisiert ist. Wenn z. B. das Äquivalent des Baryums durch Bestimmung seines Verhältnisses zum Chlor in seinem Chlorid gefunden werden soll, ist es wesentlich, daß das Baryumchlorid frei von den sehr ähnlichen Elementen Calcium und Strontium ist, und es ist von der größten Wichtigkeit, sich

6*

zu versichern, daß beim Abwägen der Probe die gepulverte Substanz kein Wasser anziehen kann.

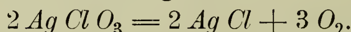
Verfahren zur Bestimmung der Äquivalente der Elemente. — Es ist nicht immer nötig, beide Bestandteile der Verbindung zu bestimmen. Das Verhältnis des Silbers zum Chlor kann z. B. in der Weise gefunden werden, daß man ein bekanntes Gewicht reinen Silbers in Salpetersäure löst und dann zu der Lösung ein lösliches Chlorid fügt, z. B. Ammoniumchlorid. Es schlägt sich Chlorsilber nieder, nach der Gleichung:



$$Ag \mid -NO_3 \text{ aq} + NH_4 \mid -Cl \text{ aq}$$
$$= Ag - Cl + NH_4 \mid -NO_3 \text{ aq}.$$

Das Chlorsilber wird auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und nach dem Trocknen gewogen.

Der belgische Chemiker Stas verfuhr in dieser Weise und erhielt aus 108,579 g Silber 144,207 g Chlorsilber. Das Atomgewicht des Sauerstoffs, auf welches alle anderen Atomgewichte bezogen werden, ist 16. Das Verhältnis des Atomgewichts zu dem Formelgewicht des Chlorsilbers wurde dadurch bestimmt, daß 138,789 g Silberchlorat auf Rotglut erhitzt wurden. Es findet eine Zersetzung nach der Gleichung statt:



$$2\,Ag\,Cl\,O_3 = 2\,Ag\,Cl + 3\,O_2.$$

Das Gewicht des zurückbleibenden Chlorsilbers betrug 103,9795 g, das des Sauerstoffs, aus der Differenz berechnet, ist 34,8095 g. Die Gleichung lautet:

Sauerstoff-verlust		Zurückbleibendes Chlorsilber		$3 \times O$		Formelgewicht des $Ag\,Cl$
34,8095	:	103,9705	=	48	:	143,3817.

Daraus ergibt sich das Formelgewicht des Chlorsilbers. Das Gewicht des darin enthaltenen Silbers findet man nach der Gleichung:

$$144{,}207 : 108{,}579 = 143{,}3817 : 107{,}9583.$$

Zieht man von 143,3817 das Gewicht des Silbers ab (es beträgt 107,9583), so ist der Rest das Atomgewicht

des Chlors, welches, aus schon oben erwähnten Gründen, identisch mit seinem Äquivalent, also 35,4234 ist. 107,96 ist dann das Äquivalent des Silbers.

Ist einmal diese Tatsache bekannt, so kann das Atomgewicht von Baryum z. B. in der Weise bestimmt werden, daß man ein bekanntes Gewicht seines Chlorids in Wasser löst und zu dieser Lösung eine solche von Silbernitrat fügt, um so einen Niederschlag von Chlorsilber zu erhalten. Diesen kann man dann wägen und aus dem Gewicht das Gewicht des Chlors im Baryumchlorid berechnen. Zieht man dieses Gewicht von dem des eingewogenen Baryumchlorids ab, so ist der Rest das Äquivalent des Baryums. Um dann festzustellen, ob diese Zahl identisch mit dem Atomgewicht ist, muß eine Bestimmung der spezifischen Wärme ausgeführt werden, wie es auf Seite 18 beschrieben ist.

In manchen Fällen ist das Verfahren einfacher. Um das Äquivalent des Nickels zu bestimmen, wird eine gewogene Menge desselben im Sauerstoffstrom erhitzt und die Gewichtszunahme bestimmt. Dann verhält sich das Gewicht, um das das Nickel schwerer geworden ist, zu dem ursprünglichen Gewicht des Nickels so, wie das Äquivalent des Sauerstoffs zu dem des Nickels.

Diese Beispiele werden genügen, um eine allgemeine Vorstellung von den Verfahren zur Bestimmung der Atomgewichte zu geben. Freilich erfordert, wie schon oben erwähnt, jedes Element eine besondere Behandlung und die Auswahl der besten Methode bereitet oft große Schwierigkeit. Übrigens ist es üblich, um konstante Fehlerquellen zu vermeiden, die Bestimmungen nach mehreren Methoden auszuführen. Viele Forscher haben derartige Bestimmungen ausgeführt, aber es ist nicht immer leicht, die Resultate von einem gewissen persönlichen Moment freizuhalten. Eine internationale Kommission veröffentlicht in jedem Jahre eine Tabelle der

Atomgewichte, in der die letzte Stelle jeder Zahl aller Wahrscheinlichkeit nach als genau angenommen werden kann. Die Tabelle für das Jahr 1907 ist unten abgedruckt. Es wurde noch eine Rubrik hinzugefügt, welche die Atomvolume der Elemente enthält, soweit sie bekannt sind. Unter Atomvolumen versteht man die Volume in Kubikcentimetern, die von den Atomgewichten der Elemente, diese in Gramm genommen, eingenommen werden. Z. B. 197,2 g Gold nehmen einen Raum von 10,2 ccm ein, also ist 10,2 das Atomvolum des Goldes. Da die Elemente sich mit steigender Temperatur ausdehnen, sind die Resultate nicht immer vergleichbar, es gibt jedoch gegenwärtig keine besseren Angaben darüber.

Tabelle der Atomgewichte und Atomvolume.

		Atomgewicht	Atomvolum
Aluminium	*Al*	27,1	10,1
Antimon	*Sb*	120,2	17,9
Argon	*Ar*	39,9	32,9
Arsen	*As*	75,0	13,3
Baryum	*Ba*	137,4	—
Beryllium (Glucinium)	*Be*	9,1	4,3
Blei	*Pb*	206,9	18,2
Bor	*B*	11,0	4,1
Brom	*Br*	79,96	25,1
Cadmium	*Cd*	112,4	13,0
Caesium	*Cs*	132,9	—
Calcium	*Ca*	40,1	25,3
Cer	*Ce*	140,25	20,8
Chlor	*Cl*	35,45	—
Chrom	*Cr*	52,1	7,7
Eisen	*Fe*	55,9	6,6
Erbium	*Er*	166	—
Europium	*Eu*	152	—
Fluor	*F*	19	—

		Atomgewicht	Atomvolum
Gadolinium	*Gd*	156	—
Gallium	*Ga*	70	11,8
Germanium	*Ge*	72,5	—
Gold	*Au*	197,2	10,2
Helium	*He*	4	—
Indium	*In*	115	25,7
Iridium	*Ir*	193,0	8,6
Jod	*J*	126,97	25,7
Kalium	*K*	39,15	45,5
Kobalt	*Co*	59,0	6,7
Kohlenstoff	*C*	12,00	3,4
Krypton	*Kr*	81,8	37,8
Kupfer	*Cu*	63,6	7,1
Lanthan	*La*	138,9	22,9
Lithium	*Li*	7,03	11,9
Magnesium	*Mg*	24,36	13,3
Mangan	*Mn*	55,0	7,7
Molybdän	*Mo*	96,0	—
Natrium	*Na*	23,05	23,7
Neodym	*Nd*	143,6	—
Neon	*Ne*	20	—
Nickel	*Ni*	58,7	6,7
Niobium (Columbium)	*Nb*	94	14,5
Osmium	*Os*	191	8,9
Palladium	*Pd*	106,5	9,3
Phosphor	*P*	31,0	17,0
Platin	*Pt*	194,8	9,1
Praseodym	*Pr*	140,5	—
Quecksilber	*Hg*	200,0	14,8
Radium	*Ra*	225	—
Rhodium	*Rh*	103,0	9,5
Rubidium	*Rb*	85,5	56,3
Ruthenium	*Ru*	101,7	9,2
Samarium	*Sm*	150,3	—

		Atomgewicht	Atomvolum
Sauerstoff	*O*	16,000	—
Scandium	*Sc*	44,1	—
Schwefel	*S*	32,06	15,7
Selen	*Se*	79,2	18,5
Silber	*Ag*	107,93	10,3
Silicium	*Si*	28,4	11,4
Stickstoff	*N*	14,01	—
Strontium	*Sr*	87,6	34,5
Tantal	*Ta*	181	17,0
Tellur	*Te*	127,6	20,3
Terbium	*Tb*	159,2	—
Thallium	*Tl*	204,1	17,2
Thorium	*Th*	232,5	29,8
Thulium	*Tu*	171	—
Titan	*Ti*	48,1	—
Uran	*U*	238,5	13,0
Vanadium	*V*	51,2	9,3
Wasserstoff	*H*	1,008	—
Wismut	*Bi*	208,0	21,2
Wolfram	*W*	184	9,6
Xenon	*X*	128	35,9
Ytterbium	*Yb*	173,0	—
Yttrium	*Y*	89,0	—
Zink	*Zn*	65,4	9,5
Zinn	*Sn*	119,0	16,2
Zirkonium	*Zr*	90,6	21,9

Molekulargewichte der Elemente. — Es ist gelungen, die Molekulargewichte von vielen dieser Elemente zu bestimmen. In einigen Fällen erreichte man dies durch Bestimmung ihrer Dichte in gasförmigem Zustande, in anderen durch Bestimmung der Erniedrigung des Dampfdrucks von Quecksilber, welche dadurch hervorgerufen wird, daß eine bekannte Gewichtsmenge des zu prüfenden Metalles darin gelöst wurde. Schließlich drittens durch

Bestimmung der Erniedrigung des Gefrierpunktes gewisser Metalle, in denen ein bekanntes Gewicht des zu untersuchenden Elementes gelöst wird. Die Methoden werden nun in dieser Reihenfolge besprochen werden.

a) Dampfdichten. — Aus Gründen, die schon auf Seite 17 angeführt wurden, nimmt man an, daß ein Molekül Sauerstoff aus zwei Atomen besteht. Da die Äquivalente der meisten Elemente in Bezug auf Sauerstoff bestimmt wurden, nämlich entweder durch Analyse oder Synthese ihrer Oxyde oder Chloride, und da das Verhältnis des Chloräquivalentes zu dem des Sauerstoffs sehr genau festgestellt worden ist, kam man überein, die Atomgewichte der Elemente auf Sauerstoff als Ausgangspunkt zu beziehen, anstatt auf Wasserstoff. Das Atomgewicht des Sauerstoffs ist mit 16 angenommen worden und auf diese Größe werden die Berechnungen der Gasdichten bezogen, nicht mehr auf $H = 1$. Um das Molekulargewicht zu erhalten, muß die Zahl, welche die Dichte bezeichnet, verdoppelt werden, damit man sie mit dem Molekulargewicht des Sauerstoffs, 32, vergleichen kann.

Wasserstoff. — Die Dichte des Wasserstoffs auf Sauerstoff = 16 bezogen, ist 1,0078. Wir haben zwar keine absolute Gewißheit, aber es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß das Molekulargewicht des Wasserstoffs annähernd 2, d. h. das Molekül zweiatomig ist.

Stickstoff. — Lord Rayleigh hat die Dichte des Stickstoffs zu 14,001 bestimmt. Sein Molekulargewicht ist daher 28 und die Formel N_2.

Sauerstoff. — Sein Atomgewicht wird mit 16 angenommen. Seine Formel ist O_2. Da diese Gase ihre Dichten bis zu einer Temperatur von 1700 ^{0} nicht verändern, so ist es wahrscheinlich, daß sie alle zweiatomig bleiben, denn es ist viel eher anzunehmen, daß keines derselben dissociiert, als daß sie alle in gleichem Maße bei Temperaturerhöhung dissociieren. Die Dichte des

Fluors bei Lufttemperatur ist 19, die theoretische Dichte für F_2 ist ebenfalls 19. Es folgt daraus, daß Fluor ebenso wie Sauerstoff aus zweiatomigen Molekülen besteht. Der Fall liegt anders bei Chlor, Brom und Jod.

Die Dichte des Chlors bei 200° wurde zu 35,45 bestimmt, d. h. gleich seinem Atomgewicht. Bei 1000° aber ist die Dichte 27,06 und bei 1560° 23,3. Bei niedriger Temperatur ist also die Formel des Chlors Cl_2, aber bei 1560° enthält das Gas 61 % Moleküle Cl_1. Ähnliche Resultate wurden für Brom und Jod gefunden. Das letztere hat bei niedriger Temperatur die Formel J_2, dagegen wurde bei 1500° und niedrigem Drucke (bei Erniedrigung des Druckes wächst die Dissociation) die Dichte zu 63,7 bestimmt, entsprechend dem Molekulargewicht 127,4. Da das Atomgewicht des Jods 126,85 ist, enthält das Gas bei 1500° und unter niedrigem Druck offenbar fast nur Moleküle von J_1.

Thallium wurde als Gas bei 1730° gewogen. Die Dichte betrug 206,2. Diese Zahl liegt so nahe dem Atomgewicht 204,1, daß es berechtigt erscheint, das Molekül als zweiatomig anzusehen.

Wismut ergab bei 1640° eine Dichte von 146,5, aus der man, da das Atomgewicht 208,5 ist, schließen kann, daß eine partielle Dissociation von Bi_2 in Bi_1 eingetreten ist.

Phosphor und Arsen ergaben Dichten, die auf das Vorhandensein komplizierterer Moleküle in ihren Gasen schließen lassen. Bei 313° ist die Dichte des Phosphorgases 64. Sie nimmt dann schrittweise mit steigender Temperatur ab, bis sie bei 1708° 45,6 beträgt. Da das Atomgewicht des Phosphors 31,0 ist, dürfte die Dichte 62 dem Vorhandensein von Molekülen P_4 entsprechen, während man bei 1708° eine Beimischung von Molekülen geringerer Größe, wahrscheinlich P_2, annehmen muß. Arsengas hat die Dichte 154,2 bei 644° und 79,5 bei 1700°. Da das Atomgewicht des

Arsens 75 ist, dürfte die Dichte 150 der Formel As_4 entsprechen, bei 1700 ⁰ dagegen sind fast nur As_2-Moleküle vorhanden, vermischt mit einer geringen Menge von unzersetzt gebliebenen As_4-Molekülen. Die Dichte des Antimongases, 141,5, bei 1640 ⁰ läßt darauf schließen, daß wenig Sb_4- und viel Sb_2-Moleküle vorhanden sind, denn das Atomgewicht ist 120.

Die Elemente Schwefel, Selen und Tellur zeigen noch größere Molekularkomplexe. Dumas fand, daß die Dichte des gasförmigen Schwefels bei 500 ⁰ 94,8 ist. Das Atomgewicht des Schwefels ist 32,08, die gefundene Dichte 94,8, also fast gleich dem dreifachen Atomgewicht $3 \times 32 = 96$. Man nahm daher lange Zeit an, daß ein Molekül des gasförmigen Schwefels aus 6 Atomen besteht. Nun fand man jüngst, daß bei 193 ⁰, natürlich unter sehr geringem Drucke, nämlich 2,1 mm (der Siedepunkt des Schwefels bei normalem Drucke ist 446 ⁰), die Dichte auf 125,5 anwächst. Da diese Zahl fast gleich dem vierfachen Atomgewicht ist, $4 \times 32 = 128$, kann man schließen, daß das Molekulargewicht des Schwefels in gasförmigem Zustande 256 und daher seine Formel bei niedriger Temperatur S_8 ist. Bei 800 ⁰ ist sie S_2 und die Dichte bei 1719 ⁰ 31,8, das Molekül hat sich also nicht weiter vereinfacht. Selen, dessen Atomgewicht 79,1 ist, hat bei 860 ⁰ die Dichte 111, welche auf komplexe Moleküle schließen läßt. Bei 1420 ⁰ dagegen ist sie nur noch 82,2, entsprechend der Formel Se_2. Tellur hat bei etwa 1400 ⁰ eine Gasdichte von 130, es scheint daher, daß das Gas aus Molekülen Te_2 besteht, da sein Atomgewicht 127,6 ist.

Diese Beispiele zeigen, daß die Moleküle vieler Elemente in gasförmigem Zustande mehr oder weniger komplex sind. Wahrscheinlich würden Schwefel, Selen und Tellur als achtatomige Moleküle existieren, wenn die Temperatur bei normalem Drucke genügend erniedrigt

werden könnte, ohne daß die Elemente fest werden. Der Siedepunkt des Schwefels unter normalem Druck liegt so hoch, daß viele dieser komplexen Moleküle schon zersetzt werden. Ebenso hat die Annahme, daß die Elemente der Phosphorgruppe, Phosphor, Arsen, Antimon und möglicherweise auch Wismut, aus 4 Atomen bestehende Moleküle haben, viel Wahrscheinlichkeit; sie dissociieren bei steigender Temperatur gleichfalls in zweiatomige Moleküle. Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff bestehen aus zweiatomigen Molekülen und zeigen selbst bei den höchsten erreichbaren Temperaturen kein Zeichen einer Dissociation. Fluor dagegen, das zum größten Teil aus zweiatomigen Molekülen besteht, enthält auch einige einatomige. Chlor, Brom und Jod, bei niedriger Temperatur wahrscheinlich Cl_2, Br_2 und J_2, dissociieren in mit den Atomen identische Moleküle, wenn die Temperatur genügend erhöht wird. Diese Eigenschaft der komplexen Moleküle der Elemente, in einfache überzugehen, läßt darauf schließen, daß Elemente existieren, die in gasförmigem Zustande nur einatomig sind. Tatsächlich kennen wir eine Reihe von solchen Elementen, wie die folgenden:

Einatomige Elemente:	Natrium	Kalium	Zink	Kadmium	Quecksilber
Gasdichte	12,7	18,8	34,15	57,01	100,94
bei der Temperatur	Rotglut	Rotglut	1400°	1040°	446° u. 1730°
Atomgewichte	23,05	39,14	65,4	112,0	200,3
Dichte × 2	25,4	37,6	68,3	114,02	201,88

Man ersieht aus diesen Zahlen, daß diese Elemente alle einatomig sind; die hier für die Atomgewichte angegebenen Zahlen sind aus ihren spezifischen Wärmen berechnet.

Außerdem gibt es noch einen anderen Beweis für die Einatomigkeit des gasförmigen Quecksilbers. Nach der „kinetischen Gastheorie", welche annimmt, daß der Druck, den ein Gas auf die Gefäßwände ausübt, von den

außerordentlich zahlreichen, sich fortwährend wiederholenden Stößen der Moleküle gegen die Gefäßwände herrührt, kann berechnet werden, daß die Wärmemenge, welche nötig ist, um die Temperatur eines Gramm-Moleküls eines idealen Gases um 1 ^{0} zu erhöhen, 3 Kalorien betragen muß, vorausgesetzt, daß sich das Gas nicht ausdehnen kann. Die Moleküle des Gases denkt man sich dabei als harte, sehr elastische Kugeln. Wird es aber dem Gase möglich gemacht, sich auszudehnen, so kühlt es sich ab, und es muß dann noch mehr Wärme zugeführt werden, um die ursprüngliche Temperatur wieder herzustellen. Diese weitere Wärmezufuhr beträgt noch 2 Kalorien. Wenn man also die Temperatur eines Gramm-Moleküls eines Gases um 1 ^{0} erhöhen will, so sind, falls das Gas sich bei konstantem Druck ausdehnen kann, 5 Kalorien erforderlich. Es beträgt demnach „die Molekularwärme bei konstantem Volum" 3 Kalorien, die „Molekularwärme bei konstantem Druck" 5 Kalorien. Das Verhältnis zwischen beiden ist 3 : 5 oder 1 : 1,66. Man fand, daß dies auch für Quecksilbergas zutrifft, für das ja die Einatomigkeit seiner Moleküle auch noch durch andere Gründe bewiesen ist.

Die inaktiven Gase der Atmosphäre, Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon zeigen dasselbe Verhältnis 1 : 1,166 der Atomwärmen. Es folgt daraus, daß auch die Atome dieser Gase identisch mit ihren Molekülen sind, und daß ihre Atomgewichte in der Weise berechnet werden können, daß man die Zahlen für ihre Dichten verdoppelt. Eine Bestätigung dieser Anschauung gibt das Verhältnis zwischen den Molekularwärmen des Sauerstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und anderer Gase, wie *NO*, *CO* u. s. w., welche als zweiatomig bekannt sind: dasselbe ist 5 : 7 oder 1 : 1,4. Solche Gase erfordern mehr Wärme für Erhöhung ihrer Temperatur, als die gleiche Zahl von Molekülen einatomiger Gase. Der Grund ist, daß die für zwei- oder vielatomige Gase

angewendete Wärmemenge nicht nur verbraucht wird, um die Atome in Bewegung zu setzen und den Druck, welcher durch die Stöße gegen die Gefäßwände hervorgerufen wird, zu erhöhen, sondern auch, um die Atome innerhalb des Moleküls in eine rotierende oder vibrierende Bewegung zu setzen. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung fand man, daß Gase, deren Moleküle aus einer noch größeren Zahl von Atomen bestehen, auch eine noch größere Wärmemenge erfordern, um die Temperatur eines Gramm-Moleküls zu erhöhen. Mit anderen Worten, die Molekularwärmen von Gasen bei konstantem Volum sind um so höher, je größer die Zahl der Atome im Molekül ist.

Aus diesen Gründen muß man die Dichten der inaktiven Gase mit 2 multiplizieren, um ihre Atomgewichte zu erhalten. Die Zahlen sind folgende:

	Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
Dichten	2	10	20	41	64
Atom- und Molekulargewicht	4	20	40	82	128.

b) Erniedrigung des Gefrierpunktes oder des Dampfdruckes des Lösungsmittels. — Die Molekulargewichte einiger Elemente wurden durch Raoults Methode bestimmt, entweder durch die Erniedrigung des Dampfdruckes des Quecksilbers, oder durch die Gefrierpunktserniedrigung einiger anderer Metalle, in denen das Element gelöst wurde. Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Baryum, Magnesium, Cadmium, Gallium, Thallium, Mangan, Silber und Gold scheinen einatomig zu sein, während Zinn, Blei, Aluminium, Antimon und Wismut die Neigung zeigen, in konzentrierten Lösungen zweiatomige Moleküle zu bilden. Diese Resultate wurden dadurch erhalten, daß die Erniedrigung des Dampfdruckes des Quecksilbers bestimmt wurde, welche durch Zusatz eines bekannten Gewichtes der

genannten Metalle hervorgerufen wurde. Durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung des Zinns, in welchem die folgenden Metalle gelöst wurden, fand man, daß Zink, Kupfer, Silber, Cadmium, Blei und Quecksilber einatomig, Aluminium zweiatomig sei. Diese Resultate sind jedoch nicht so zuverlässig, wie die durch Messung der Dampfdichte erhaltenen, denn es ist nicht gewiß, ob das Molekulargewicht des Lösungsmittels mit seinem Atomgewicht identisch anzunehmen ist. Sicher ist jedoch, daß die Molekulargewichte aller Elemente, die oben in dieselbe Reihe gesetzt wurden, Formeln entsprechen, die eine gleiche Zahl von Atomen im Molekül haben. Wenn Zink einatomig ist, ist es auch Cadmium, wenn Zink zweiatomig ist, hat auch Cadmium zweiatomige Moleküle, und in gleicher Weise die übrigen Elemente.

Es wurde noch eine Methode vorgeschlagen, die auf dem kapillaren Ansteigen von Flüssigkeiten in engen Röhren beruht, durch welche es auch möglich ist, die molekulare Zusammensetzung der Flüssigkeit zu bestimmen. Diese Methode ist nur für wenig Elemente anwendbar. Mit ihrer Hilfe fand man, daß flüssiges Brom hauptsächlich aus zweiatomigen Molekülen gemischt mit wenig vieratomigen besteht, und Phosphor im flüssigen Zustande, ebenso wie im gasförmigen, Moleküle bildet, die der Formel P_4 entsprechen.

Allotropie. — In engem Zusammenhange mit der eben erörterten Frage steht die Erscheinung der „Allotropie“. Dieses Wort, welches „andere Form“ bedeutet, wird für Elemente angewendet, welche in mehr als einer Form auftreten. Phosphor z. B., der gewöhnlich gelb, wachsartig ist und einen niedrigen Schmelzpunkt hat, verändert beim Erhitzen sein Aussehen und wird in ein rotes amorphes Pulver verwandelt, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln für Phosphor, z. B. Schwefelkohlenstoff, unlöslich ist und bei viel höherer Temperatur

schmilzt, als die gelbe Varietät. Außerdem entzündet sich die rote Form viel weniger leicht, als die gelbe. Diese zwei Formen nennt man allotropisch, man sagt, das Element zeigt Allotropie.

Die Elemente, welche Allotropie zeigen, sind: Kohlenstoff, Silicium, Zinn, Phosphor, Arsen, Antimon, Sauerstoff, Schwefel, Selen, Iridium, Ruthenium, Rhodium, Silber, Gold und Eisen. Wir wollen dieselben in dieser Reihenfolge betrachten:

Kohlenstoff. — Lavoisier entdeckte, daß durch Verbrennung des Diamants nur Kohlendioxyd entsteht, und bewies damit dessen Identität mit dem Kohlenstoff. In reinem Zustande ist der Diamant farblos, er ist der härteste aller bekannten Körper und hat eine Dichte von 3,514 bei 18 ^{0}. Erhitzt man ihn bei Luftabschluß im elektrischen Lichtbogen, so verwandelt er sich in einen koksähnlichen schwarzen Körper. Es ist noch nicht gelungen, Diamanten von nennenswerter Größe künstlich darzustellen. Sehr kleine Exemplare erhielt Moissan, indem er Kohlenstoff in geschmolzenem Eisen löste, das im elektrischen Ofen auf seinen Siedepunkt erhitzt worden war, und welches er dann plötzlich abkühlte, indem er es in geschmolzenes Blei schüttete. Hierdurch wird die Außenfläche des Eisens fest, während im Innern ein geschmolzener Kern bleibt. Da das Eisen im festen Zustande ein größeres Volum einnimmt, als im flüssigen, wird das geschmolzene Eisen, welches die Kohle gelöst enthält, unter großem Drucke erstarren, da es durch die Hülle von festem Eisen verhindert wird, sich auszudehnen. Infolge dieses Druckes scheidet sich der Kohlenstoff in flüssiger Form ab und kristallisiert beim Erstarren in Oktaedern mit den charakteristischen gekrümmten Kanten des natürlichen Diamants. Läßt man jedoch das Eisen erkalten, ohne diesen Kunstgriff anzuwenden, durch welchen die Masse im Innern kom-

primiert wird, so kristallisiert der Kohlenstoff in Form von Graphit, oder, wie man manchmal sagt, von „Reißblei“ aus. Diese Varietät des Kohlenstoffs, der Graphit, kommt auch in der Natur vor, er bildet hexagonale Tafeln, ist weich und fühlt sich fettig an. Viele Kohlenstoffverbindungen zersetzen sich, wenn sie auf Rotglut erhitzt werden, und lassen den Kohlenstoff in einer amorphen oder nicht kristallisierten Form zurück. Hierzu gehört die Gaskohle, die sich im Halse der Gasretorten abscheidet, Ölkoks, der Rückstand von der Destillation gewisser Öle, Zuckerkohle, welche zurückbleibt, wenn Zucker unter Luftabschluß erhitzt wird, und Holzkohle, der Rückstand der Holzdestillation. Alle diese Kohlen sind schwarz und mehr oder weniger hart. Erhitzt man sie im elektrischen Lichtbogen auf Weißglut, so gehen sie in Graphit über. Sie enthalten alle eine geringe Menge Wasserstoff, von dem man sie durch Erhitzen auf Rotglut im Chlorstrom befreien kann. Bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens verdampft der Kohlenstoff, ohne zu schmelzen und kondensiert sich als Graphit. Nur wenn er, wie beschrieben, unter Druck erhitzt wird, kann er geschmolzen werden.

Silicium — Dieses Element kommt in drei Formen vor, zwei derselben sind kristallisiert, die dritte amorph. Wird diese letztere in geschmolzenem Zink oder Aluminium gelöst, so kristallisiert Silicium entweder in schwarzglänzenden, graphitähnlichen Täfelchen oder in eisengrauen Prismen aus. Man weiß nicht, welche Gründe für die Entstehung der einen oder anderen Form maßgebend sind. Silicium schmilzt bei heller Rotglut und kann in Stabform gegossen werden. Die Stäbe haben ein graphitähnliches kristallinisches Aussehen.

Zinn. — Dieses Metall verwandelt sich, wenn es auf einer niedrigen Temperatur gehalten wird, z. B. — 30 ^{0}, in ein graues Pulver. Erhitzt man die pulverige

Modifikation, das „graue Zinn", über 20 °, so wird sie in gewöhnliches metallisches Zinn zurückverwandelt, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist. Läßt man das Pulver bei Lufttemperatur in Berührung mit gewöhnlichem Zinn, so wird das letztere langsam in die allotropische Modifikation verwandelt und Gegenstände aus Zinn zerfallen.

Phosphor. — Man kennt drei Modifikationen des Phosphors. Die erste, gewöhnliche Modifikation, der „weiße Phosphor", ist wachsartig, fest und schmilzt bei 44,4 °. Sie ist in Schwefelkohlenstoff löslich und kristallisiert daraus in rhombischen Prismen. Im Dunkeln leuchtet sie in Gegenwart von Luft, verliert aber diese Eigenschaft, wenn der Luftdruck erhöht wird. In Sauerstoff leuchtet sie nicht. Diese Form des Phosphors ist leicht entzündlich und verbrennt zum Oxyd $P_2\,O_5$. Auf den tierischen Körper wirkt der weiße Phosphor giftig; schmilzt man ihn, so erhält man eine fast farblose Flüssigkeit. Beim Erhitzen, unter Abschluß von Sauerstoff, auf 240 ° verwandelt sich diese Varietät in eine rote Substanz, die allgemein amorpher Phosphor genannt wird. Dieser Körper ist in Schwefelkohlenstoff und allen anderen Lösungsmitteln für gewöhnlichen Phosphor unlöslich. Im Dunkeln leuchtet er nicht und oxydiert sich auch nicht leicht. Wird er über 240 ° erhitzt, so verdampft er und verdichtet sich zu gewöhnlichem Phosphor; in Gegenwart von Luft verbrennt er. Er ist in Blei löslich und kristallisiert aus geschmolzenem Blei in fast schwarzen Kristallen aus. Die Farbe hängt von der Temperatur ab, bei der er gebildet wurde. Geschah das bei 260 °, so ist er tiefrot und hat einen glasartigen Bruch. Bei 440 ° ist der Bruch körnig und die Farbe orange, bei 550 ° grau. Diese Varietät schmilzt bei 580 ° und bildet beim Erstarren wieder rote Kristalle. Es ist möglich, allerdings nicht wahrscheinlich, daß eine Mischung von verschiedenen allotropischen Formen die Ursache all dieser Veränderungen ist.

Arsen. — Wird Arsen destilliert, so geht es bei der Kondensation unmittelbar von dem gasförmigen in den festen Zustand über. Der Teil, welcher am schnellsten erkaltet, ist ein schwarzes Pulver, derjenige, welcher sich in dem warmen Teil des Rohres niederschlägt, hat grauen metallischen Glanz. Die schwarze Modifikation kann durch Erhitzen auf 360 ^{0} in die kristallinische, metallische Varietät übergeführt werden. Erhitzt man Arsen in einem indifferenten Gase unter großem Druck, so wird sein Siedepunkt über den Schmelzpunkt erhöht und es schmilzt. Beim Erstarren bildet es wieder die metallische Modifikation. Man kann auch eine gelbe Modifikation des Arsens erhalten.

Antimon. — Das Antimon, in seiner gewöhnlichen Form, ist ein weißes, sprödes Metall mit einem schwach bläulichen Ton. Aus einer konzentrierten Lösung seines Chlorids wird es durch Elektrolyse in Form eines grauen Pulvers niedergeschlagen, das die merkwürdige Eigenschaft hat, durch Hitze oder Schlag zu explodieren und in die metallische Varietät überzugehen. Dieses „explosive Antimon" hat eine geringere Dichte als das gewöhnliche Antimon.

Sauerstoff. — Die allotropische Varietät des Sauerstoffs wird Ozon genannt. Sie wurde von Schönbein entdeckt und dadurch erhalten, daß er kleine elektrische Funken in großer Zahl („dunkle elektrische Entladung") durch Sauerstoff gehen ließ, der auf einer niederen Temperatur gehalten wurde. Eine der besten Formen eines Ozonapparates ist ein Rohr von etwa 1 cm Durchmesser, das teilweise evakuiert ist und von einem bis zum anderen Ende von einem Draht durchzogen wird. Dieses Rohr steckt in einem zweiten, und in dem Raume zwischen den beiden Rohren befindet sich eine Anzahl Metallringe, die miteinander durch einen Draht verbunden sind. Man läßt den Sauerstoff dann langsam durch den Raum zwischen den beiden Rohren hindurchstreichen. Die beiden Drähte werden mit den Polen der Sekundärwicke-

lung eines Induktionsapparates verbunden. Die Funken durchdringen dann das innere Glasrohr und den Raum zwischen den Rohren. Unmittelbar nach Schließung des Stromes dehnt sich der Sauerstoff aus, aber fast gleichzeitig erfolgt eine Zusammenziehung, und Ozon entweicht am anderen Ende des Rohres. Beim Arbeiten mit Ozon dürfen keine Kautschukverbindungen angewendet werden, denn dieses Material wird sofort angegriffen. Ozon bildet sich auch, wenn sich Phosphor an feuchter Luft langsam selbst oxydiert, ferner, wenn man in Äther- oder Benzoldämpfen mit einem heißen Glasstab in Gegenwart von Luft rührt, dann bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Baryumdioxyd oder Kaliumpermanganat und bei der Elektrolyse von Schwefelsäure. Es entsteht auch, wenn Fluor mit Wasser in Berührung kommt.

Sein Name ist von seiner am meisten auffallenden Eigenschaft, seinem starken, unangenehmen Geruch, abgeleitet. Wenn man Ozon durch flüssige Luft abkühlt, so kondensiert es sich zu einer dunkelblauen Flüssigkeit, die sehr explosiv ist. Flüssiger Sauerstoff ist auch blau, hat aber eine viel hellere Farbe. Auch das gasförmige Ozon hat eine blaue Farbe, wenn es in einem langen Rohr betrachtet wird, und zeigt charakteristische Spektralbanden. Die blaue Flüssigkeit, das flüssige Ozon, siedet bei -106^0, während der Siedepunkt des Sauerstoffs bei -182^0 liegt. Beim Erhitzen auf 250^0 geht Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff über, der aber durch Hitze allein nicht in Ozon übergeführt werden kann. Ozon ist ein viel aktiverer Körper als Sauerstoff, es macht aus Kaliumjodid Jod frei:



$$2\,KJ\,\mathrm{aq} + O_3 + H_2\,O = 2\,KOH\,\mathrm{aq} + J_2 + O_2.$$

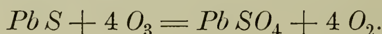
Es oxydiert ferner metallisches Silber:



$$Ag + O_3 = Ag\,O + O_2,$$

und verbindet sich ebenso mit metallischem Quecksilber.

Bleisulfid verwandelt es in Sulfat:



$$Pb\,S + 4\,O_3 = Pb\,SO_4 + 4\,O_2.$$

Leitet man Ozon in eine Lösung von Wasserstoffdioxyd, so entweicht Sauerstoff:



$$H_2\,O_2\ \text{aq} + O_3 = H_2\,O\ \text{aq} + 2\ O_2.$$

Ozon bleicht Indigo und andere Farbstoffe.

Die Dichte des Ozons ist 24, und da die des Sauerstoffs 16 ist, ist seine Formel O_3. Die Diffusionsgeschwindigkeiten von Ozon und Chlor (dessen Dichte 35,47 ist), in Luft, verhalten sich wie $\sqrt{24} : \sqrt{35{,}5}$, ein weiterer Beweis für seine Dichte.

Wird Sauerstoff in Ozon verwandelt, so verhält sich der in Ozon verwandelte Sauerstoff zu dem daraus entstandenen Ozon wie 3 : 2, und umgekehrt, wird Ozon erhitzt und in Sauerstoff umgewandelt, so verhalten sich die Volume wie 2 : 3. Alle diese Tatsachen bestätigen die Annahme, daß die Formel für Ozon O_3 ist.

Ozon ist giftig. Es reizt zum Husten und wirkt in großer Menge tötlich, indem es die Zusammensetzung des Blutes ändert. Es ist sehr zweifelhaft, ob jemals Ozon in der Atmosphäre gefunden wurde, ausgenommen vielleicht nach einem Gewitter.

Schwefel. — Die Allotropie des gasförmigen Schwefels wurde schon besprochen, die des flüssigen und festen Schwefels ist nicht weniger merkwürdig. Beim Schmelzen bildet er eine bewegliche, hellbraune Flüssigkeit. Erhöht man die Temperatur, so wird die Flüssigkeit so zähe, daß das Gefäß, in dem sie enthalten ist, umgekehrt werden kann, ohne daß etwas herausfließt. Erhitzt man nun weiter, so wird der Schwefel wieder leicht flüssig, hat aber jetzt eine tiefbraune Farbe. Beim Abkühlen treten diese Veränderungen in umgekehrter Reihenfolge auf. Gießt man den zähflüssigen Schwefel in Wasser, so erhärtet er zu einer kautschukähnlichen Substanz, welche nach einigen Stunden in kleine, oktaëdrische Kristalle zerfällt. Wenn man geschmolzenen

Schwefel langsam abkühlen läßt, so erstarrt er bei 120 ⁰ und bildet lange, monokline Nadeln von schwachbrauner Farbe. Diese Varietät scheidet sich auch beim Verdampfen einer Lösung von Schwefel in Äther oder Benzol aus. Nach einigen Stunden werden diese Nadeln dunkel und zerfallen von selbst in kleine, rhombische Oktaëder. Größere, oktaëdrische Kristalle können dadurch erhalten werden, daß man eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff verdunsten läßt. Diese Varietät schmilzt bei 115 ⁰ und ist hellgelb. In dieser Form kommt der Schwefel in der Natur vor. Seine Dichte ist 2,07, während die des monoklinen Schwefels 1,97 bei 0 ⁰ ist. Es sind noch zwei andere Varietäten bekannt. Wird Schwefeldampf rasch abgekühlt, so verdichtet er sich in Form von Staub, „Schwefelblumen“ genannt. Dieses Pulver hinterläßt bei Behandlung mit Schwefelkohlenstoff einen unlöslichen Rückstand, der sich von allen anderen Varietäten, welche sämtlich in Schwefelkohlenstoff löslich sind, unterscheidet. Schließlich ist noch der Schwefel zu erwähnen, der sich in Gegenwart von Wasser bildet, durch Einwirkung desselben auf Chlorschwefel, oder von Wasserstoffsuperoxyd auf Schwefelwasserstoff. Dieser Schwefel scheidet sich nicht ab, sondern bleibt im Wasser in Form einer „Pseudolösung“ und kann durch Zusatz von Salzen, z. B. Calciumchlorid, ausgefällt werden. Aus dem Gesagten kann man erkennen, daß die Chemie des Elementes Schwefel sehr kompliziert ist.

Selen. — Dieses Element hat drei allotropische Formen. Wird es aus seleniger Säure durch schweflige Säure niedergeschlagen:

$$H_2 Se O_3 \text{ aq} + 2 H_2 SO_3 \text{ aq} = Se + 2 H_2 SO_4 \text{ aq} + H_2 O,$$

so bildet es ein rotes Pulver, das in Schwefelkohlenstoff löslich ist und daraus in dunkelroten Kristallen, welche die Elektrizität nicht leiten, auskristallisiert. Sowohl die rote Varietät, als auch diese Kristalle verwandeln sich,

wenn sie eine Zeit lang auf 210 ^{0} gehalten werden, in eine schwarze kristallinische Varietät, die in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist und, wenn sie dem Licht ausgesetzt wird, die Elektrizität leitet. Diese Varietäten unterscheiden sich auch durch ihre Dichten und ihren Schmelzpunkt.

Ruthenium, Rhodium und Iridium sind grauweiße, harte Metalle, die erst bei sehr hohen Temperaturen schmelzen. Sie sind unlöslich in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Legiert man sie mit Zink oder Blei und löst dann das Zink, bezw. Blei mit Säure heraus, so bleiben Ruthenium, Rhodium oder Iridium als schwarze Pulver zurück, die, schwach erwärmt, explodieren und in die gewöhnliche metallische Form übergehen.

Eisen. — Schon seit vielen Jahrhunderten ist es bekannt, daß die Eigenschaften des Eisens eine tiefgehende Veränderung erleiden, wenn dasselbe einen geringen Prozentgehalt Kohlenstoff enthält. Man nennt es dann Stahl. Stahl enthält 0,8 bis 1,9 % Kohlenstoff. Er hat einen feinkörnigen Bruch und ist nicht faserig wie reines Schmiedeeisen oder so grobkristallinisch wie Gußeisen, welches noch mehr Kohlenstoff als Stahl enthält. Wenn man Stahl erhitzt und dann plötzlich abkühlt — eine Operation, die man „Härten“ nennt —, so wird er sehr hart. Dies ist der Veränderung der molekularen Struktur des Eisens, die bei 850 ^{0} eintritt, zuzuschreiben. Bei dieser Temperatur erleidet die spezifische Wärme des Eisens eine bemerkenswerte Veränderung. Enthält nun dieses Metall einen geringen Prozentsatz Kohlenstoff, so bleibt der allotropische Zustand auch nach dem Erkalten bestehen, wenn das Abkühlen genügend schnell erfolgt ist. Die verschiedenen Eigenschaften des Stahls, die elastische (z. B. in den Federn), die harte, z. B. in Rasiermessern, die spröde und äußerst harte (in Feilen) ist

einer Mischung einer größeren oder kleineren Menge der allotropischen Modifikation mit gewöhnlichem Eisen, das ein verhältnismäßig weiches Metall ist, zuzuschreiben.

Silber und Gold. — Einige Metalle, darunter Silber, Gold und Platin, bilden scheinbare Lösungen des Metalles in Wasser, wenn sie aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze durch ein reduzierendes Agens, z. B. ameisensaures Natron, abgeschieden werden. Die Lösung des Platins ist grau, des Silbers blau oder rot und des Goldes purpur. Die Farbe hängt jedoch von dem Zustand der Verteilung ab und kann bei demselben Metall sehr verschieden sein. Wenn man die „Pseudolösung“ des Platins erwärmt, so scheidet sich das Metall als schwarzes Pulver ab, das als „Platinschwarz“ bekannt ist. Diese Substanz absorbiert leicht gasförmigen Sauerstoff oder Wasserstoff. Beim Erhitzen verwandelt sie sich in ein graues Pulver, welches offenbar gewöhnliches Platin in fein verteiltem Zustande ist und „Platinschwamm“ genannt wird. Beim Eindampfen der Pseudolösungen von Silber oder Gold bleibt das Metall als gefärbter Rückstand zurück, welcher sich beim Erwärmen oder Reiben in das gewöhnliche Metall verwandelt.

Dies sind die bekannten Fälle von Allotropie. Bei einigen derselben, bei welchen die Gase gewogen werden können, wie z. B. bei Ozon oder gasförmigem Schwefel, läßt sich direkt das Molekulargewicht bestimmen und daraus die Ursache der Isomerie erkennen; in anderen Fällen aber, wenn die verschiedenen Modifikationen flüssig oder fest sind, gibt es kein so einfaches Mittel, den Grund der Allotropie ausfindig zu machen. In manchen Fällen läßt sich jedoch eine der Wirklichkeit wohl nahe kommende Hypothese aufstellen.

Phasen. — Wir wissen, daß bei verschiedenen Temperaturen ein Körper gleichzeitig im flüssigen und im gasförmigen Zustande bestehen kann, und daß das

Gas bei hoher Temperatur einen größeren Druck ausübt, als bei niedriger Temperatur. Jeder Temperatur entspricht ein bestimmter Druck. Will man die Temperatur bezeichnen, so spricht man vom „Siedepunkt" bei einem bestimmten Druck, während der Druck bei einer bestimmten Temperatur „Dampfdruck" genannt wird. Nach der Molekulartheorie ist der Dampfdruck erreicht, wenn in der Zeiteinheit so viele Moleküle die Flüssigkeitsoberfläche verlassen, als durch Kondensation des Gases zu ihr zurückkehren. Dies ist der Gleichgewichtszustand. Wird aber die Temperatur erhöht, so wird das Gleichgewicht gestört, denn es entweicht mehr Dampf, als sich verdichtet. Der gasförmige und flüssige Zustand werden als zwei Phasen derselben Art von Materie bezeichnet, die bei verschiedenen Temperaturen nebeneinander bestehen können.

Wird der Druck unter einen bestimmten Punkt hinaus erniedrigt — für Wasser 4,6 mm —, so sinkt der Siedepunkt auf 0 °. Bei dieser Temperatur gefriert das Wasser gewöhnlich unter Atmosphärendruck. Bei dem Druck von 4,6 mm aber liegt der Gefrierpunkt des Wassers 0,007 ° über Null.

Man fand nämlich, daß der Gefrierpunkt des Wassers jedesmal um 0,007 ° erniedrigt wird, wenn der Druck um eine Atmosphäre erhöht wird. Wird der Atmosphärendruck nahezu aufgehoben, so wird also der Gefrierpunkt von 0 ° auf + 0,007 ° steigen. Bei dieser Temperatur können also Eis, Wasser und Wasserdampf im Gleichgewicht alle nebeneinander bestehen. Dieser Punkt wird der „dreifache Punkt" genannt. Die Aggregatzustände von Wasser, Eis und Dampf können durch ein Diagramm (Fig. 2) dargestellt werden.

Die Drucke werden durch die Vertikallinie *AB*, die Temperaturen durch die Horizontallinie *AC* dargestellt. Der Punkt *O* entspricht der Temperatur 0,007 ° und dem

Druck 4,6 mm. Längs der Linie *OFlD* (flüssig-Dampf) kann Flüssigkeit neben Dampf bestehen. Man nennt diese Linie gewöhnlich die „Dampfdruckkurve“. Die Linie *OFFl* (fest-flüssig) zeigt die Veränderung des Eisschmelzpunktes durch Erhöhung des Druckes. Ihre Krümmung ist sehr übertrieben, um diese Erscheinung deutlicher zu machen. Sie zeigt, daß der Schmelzpunkt des Eises mit zunehmendem Druck mehr und mehr

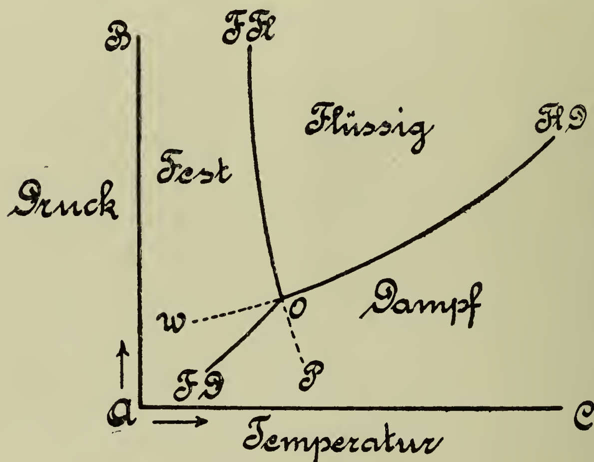


Fig. 2.

sinkt. Endlich zeigt die Linie *OFD* (fest-dampfförmig) das Nebeneinanderbestehen der festen und dampfförmigen Phase. Der Druck liegt unter 4,6 mm, die Temperatur unter 0^{0}. Die durch diese Linien gebildeten Räume geben die Temperatur- und Druckbedingungen an, unter welchen die Substanz in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustande bestehen kann. Die punktierte Linie *WO* zeigt die Bedingungen, unter denen die Flüssigkeit in unterkühltem Zustande existieren kann. Es ist möglich, Wasser unter 0^{0} abzukühlen, wenn es rein ist und nicht bewegt wird; sein Dampfdruck ist dann größer, als der

des Eises bei derselben Temperatur. Man fand, daß es nicht möglich ist, Eis über seinen Schmelzpunkt zu erwärmen, ohne daß es schmilzt, es läßt sich jedoch Dampf ein wenig unter seine Kondensationstemperatur abkühlen, ohne daß er sich verdichtet. Diese relativ unbeständigen Stadien nennt man „metastabil“. Schüttelt man das Wasser, bezw. bringt man Staubteilchen in den Dampf, so tritt auf einmal das Frieren, bezw. die Kondensation ein, das Wasser verwandelt sich in Eis, der Dampf kondensiert sich.

Die Bedingungen für Allotropie kann man in ähnlicher Weise darstellen, nur ist das Problem komplizierter. Beim Schwefel z. B. gibt es zwei feste Phasen, die rhombische und monokline neben mehr als einer flüssigen Phase. Da die beiden festen Phasen, die rhombische, welche bei 115 ^{0}, und die monokline, die bei 120 ^{0} schmilzt, gut bekannt sind, wollen wir uns darauf beschränken, diese beiden zu betrachten.

Läßt man Schwefel aus dem geschmolzenen Zustande kristallisieren, so bildet er monokline, lange Prismen. Diese Kristalle verändern sich jedoch von selbst bei gewöhnlicher Temperatur und zerfallen in wenigen Stunden in kleine, rhombische Oktaeder. Bei einer Temperatur von 95,6 ^{0} jedoch hört diese Umwandlung auf, die beiden kristallinischen Formen können nebeneinander bestehen, ohne daß die eine in die andere übergeht. Die rhombische Modifikation gibt Dampf ab, der natürlich bei dieser und bei tieferen Temperaturen, bei denen die rhombische Modifikation beständig ist, einen Druck ausübt. Die Dampfdruckkurve wird in Fig. 3 durch die Linie *PRD* (rhombisch-Dampf) bezeichnet. Diese Temperatur (95,6 ^{0}) nennt man die „Übergangstemperatur“ für rhombischen und monoklinen Schwefel und Schwefeldampf. Sie kann mit dem Schmelzpunkt des Eises unter 4,6 mm Druck verglichen werden, welcher, um dies noch einmal zu wiederholen,

bei 0,007 ⁰ liegt, wo Wasser, Dampf und Eis sich im Gleichgewicht befinden. Sie unterscheidet sich aber insofern, als es möglich ist, rhombischen Schwefel über den Übergangspunkt *P* zu erwärmen, ohne daß eine unmittelbare Veränderung eintritt. *PO* ist die Dampfdruckkurve für monoklinen Schwefel, der bei 120 ⁰ schmilzt. Alle diese Linien müssen sich in dem Übergangspunkt *P* treffen, denn bei dieser Temperatur können beide Modi-

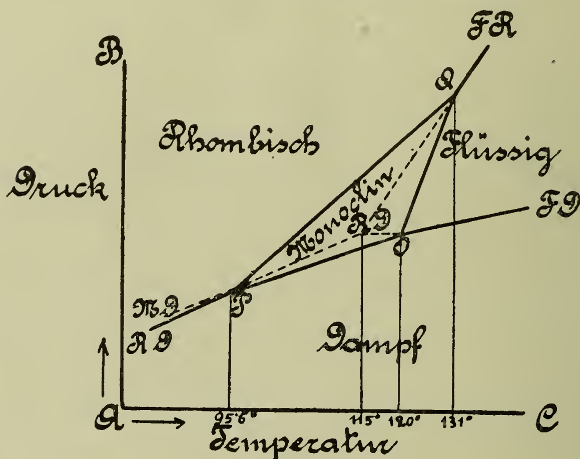


Fig. 3.

fikationen nebeneinander bestehen. Unter 95,6 ⁰ ist die monokline Form metastabil, die Linie *PMD*, die Fortsetzung der Linie *OP*, stellt den Dampfdruck der monoklinen Varietät unterhalb der Übergangstemperatur dar. Die rhombische Varietät ist oberhalb 95,6 ⁰ metastabil, ihren Dampfdruck zeigt die Linie *PRD*, deren oberer Teil punktiert ist. Wird der Schwefel komprimiert, so steigt sein Übergangspunkt, dies kennzeichnet die Linie *PQ*. Bei 120 ⁰ gibt es auch einen Übergangspunkt, denn da können monokliner Schwefel, flüssiger Schwefel und Schwefeldampf nebeneinander bestehen. Der Schmelz-

punkt des Schwefels wird aber durch Druck erhöht, anstatt, wie beim Wasser, erniedrigt. Dies ist überhaupt die gewöhnliche Erscheinung. Die Erniedrigung des Schmelzpunktes von gefrorenem Wasser beruht darauf, daß die Dichte des Eises geringer ist, als die des Wassers, während sie bei festem Schwefel größer ist als bei geschmolzenem, daher das Ansteigen des Übergangspunktes längs der Linie *PQ*. Bei *O* treffen drei Kurven zusammen. *OP* stellt den Dampfdruck des monoklinen Schwefels dar, *OFD* den des flüssigen Schwefels. *OQ* zeigt den Einfluß des Druckes auf die Erhöhung des Schmelzpunktes des monoklinen Schwefels. Die Linien *PQ* und *OQ* treffen sich bei *Q*, dies ist auch ein Übergangspunkt. Er liegt bei 131 ^{0}. Da können rhombischer, monokliner und flüssiger Schwefel nebeneinander existieren, während für Schwefeldampf der Druck zu hoch ist, um daneben bestehen zu können. Bei höheren Drucken und Temperaturen über *Q* kann monokliner Schwefel nicht bestehen. Wie wir gesehen haben, können die metastabilen Zustände des Schwefels eine Zeit lang sich erhalten. Der rhombische Schwefel kann auf seinen Schmelzpunkt, 115 ^{0}, erhitzt werden, welcher schon über seiner Übergangstemperatur liegt. Bei dieser Temperatur befindet sich dieser Schwefel, wie auch die durch Schmelzen desselben erzeugte Flüssigkeit in einem metastabilen Zustande. Den Einfluß des Druckes auf die Erhöhung des Schmelzpunktes von rhombischem Schwefel zeigt die punktierte Line *RDQ*, während deren Verlängerung *QFR* (die Grenzlinie flüssig-rhombisch) für die Temperaturen gilt, bei denen die monokline Varietät nicht mehr existenzfähig ist.

Obwohl die Allotropie der anderen Elemente nicht so genau studiert wurde, wie die des Schwefels, ist es doch sicher, daß die verschiedenen Bedingungen in ähnlicher Weise dargestellt werden können. Der Übergangspunkt der grauen und metallischen Modifikationen des

Zinns z. B. ist 20 ^{0}. Unterhalb dieser Temperatur befindet sich metallisches Zinn in metastabilem Zustande. Bei genügender Abkühlung kann es sich von selbst in das graue Pulver verwandeln; dies braucht aber nicht einzutreten, gerade wie das Wasser überkühlt erhalten werden kann, ohne zu frieren. Wie man nun durch Hinzufügung eines Eiskristalles das überkühlte Wasser zum Gefrieren bringen kann, führt auch die Berührung von grauem mit metallischem Zinn unterhalb 20 ^{0} die genannte Veränderung herbei. Die Oberfläche des Zinns bedeckt sich mit Flecken, gleich kleinen Bläschen, und nach einiger Zeit zerfällt das ganze Zinn zu Pulver. Die Veränderung geht bis zu einem bestimmten Punkte um so schneller vor sich, je niedriger die Temperatur ist. Wird das graue Zinn über 20 ^{0} erwärmt, so verwandelt es sich wieder in metallisches Zinn, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist.

Die gelbe, wachsartige Modifikation des gewöhnlichen Phosphors befindet sich offenbar auch in einem metastabilen Zustande, denn wenn seine Temperatur unter Druck erhöht wird, bildet sich der rote Phosphor. Und anderseits, wenn der rote Phosphor unter gewöhnlichem Druck erhitzt wird, so verflüchtigt er sich und kondensiert sich als gelber Phosphor. Nichtsdestoweniger würden die Dampfdruckkurven anzeigen, daß bei sehr hohen Temperaturen der gelbe Phosphor die stabile Form ist.

Wir wissen noch nichts Genaues über den tatsächlichen Grund dieser allotropischen Veränderungen. Nach den Fällen, die man infolge des flüssigen oder gasförmigen Zustandes der allotropischen Modifikationen weiter verfolgen konnte, scheint man annehmen zu dürfen, daß die Ursache der Allotropie in der verschiedenen Größe der Molekularkomplexe zu suchen ist. Für feste Körper ist dies jedoch nicht erwiesen. Es ist auch möglich, daß die Allotropie, wenigstens in einigen Fällen, auf

einer verschiedenen Anordnung der Moleküle im festen Körper begründet ist; dies würde auch mit der Tatsache übereinstimmen, daß die Allotropie oft in der verschiedenen Kristallform besteht. Es ist aber ebenso gut denkbar, daß eine Verschiedenheit der Kristallform sowohl durch die verschiedene Größe des Molekularkomplexes, als auch durch eine verschiedene molekulare Anordnung bedingt ist. Erst wenn es möglich sein wird, die Molekulargewichte fester Körper zu bestimmen, wird man darüber Gewißheit erlangen können.

Kapitel VI.

Isomerie. — Polymerie. — Optische und kristallographische Isomerie. — Stereoisomerie. — Tautomerie.

In engem Zusammenhange mit der Allotropie steht die Isomerie. Wöhler und Liebig machten zuerst auf das Vorhandensein von Verbindungen aufmerksam, welche bei gleicher chemischer Zusammensetzung, soweit sie wenigstens durch die Analyse bestimmt werden konnte, verschiedene physikalische Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Kristallform und auch verschiedene chemische Eigenschaften zeigten. Auch Faraday wies auf eine ähnliche Erscheinung hin, welche er Polymerie nannte.

Alle Speisen enthalten die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff neben Schwefel, Phosphor und anderen Elementen. Die Hauptbestandteile der Speisen sind die Stärke, eine stickstofffreie Substanz, aus der zum größten Teil das Brot besteht; ferner Eiweißstoffe und verwandte Körper, die hauptsächlichsten Bestandteile des Fleisches, welche reich an Stickstoff sind. Getrocknetes Fleisch enthält 10 bis 12 % Stickstoff. Während die Speise durch den Körper geht, wird der Kohlenstoff und Wasserstoff hauptsächlich durch die Lungen als Kohlendioxyd, CO_2, und Wasser, H_2O, ausgeschieden, während der größte Teil des Stickstoffs durch die Nieren in Form einer Verbindung, welche

Harnstoff genannt wird und die Formel CON_2H_4 hat, fortgeht. Im Jahre 1827 gelang es Wöhler, Harnstoff künstlich zu erzeugen, indem er eine Verbindung des Ammoniaks, NH_3, mit der Cyansäure, $HNCO$, die aus den in ihr enthaltenen Elementen gewonnen werden kann, herstellte. Wird diese Verbindung, Ammoniumcyanat, NH_4NCO, auf die Siedetemperatur des Wassers erwärmt, so erleidet sie eine „isomere Umwandlung“ in Harnstoff. Erwärmt man vor dem starken Erhitzen das Ammoniumcyanat mit einer Lösung von Ätzkali, so wird sofort Ammoniakgeruch bemerkbar, wodurch bewiesen ist, daß Ammoniumionen in der Verbindung enthalten waren.

Ist jedoch die Umwandlung in Harnstoff schon eingetreten, so entweicht bei Behandlung mit Ätzkali kein Ammoniak. Der entstandene Harnstoff bildet sogar Salze. Er vereinigt sich z. B. mit Chlorwasserstoff zu der Verbindung



$$CON_2H_4 \cdot HCl.$$

Die Substanz hingegen, durch deren Umwandlung der Harnstoff entstanden ist, das Ammoniumcyanat, wird durch Chlorwasserstoff in Ammoniumchlorid, NH_4Cl, und Cyansäure zerlegt (welch letztere sich noch weiter verändert, worauf wir jedoch hier nicht näher einzugehen brauchen):



$$NH_4NCO + HCl\,\text{aq} = NH_4Cl\,\text{aq} + HNCO.$$

Man sieht hier also, daß zwei Verbindungen, welche dieselben Elemente in denselben Gewichtsverhältnissen enthalten, doch sehr verschiedene Eigenschaften haben.

Faraday versuchte Ölgas, das er durch Erhitzen von Öl auf hohe Temperatur herstellte, mit Hilfe von Druck und Kälte zu einer Flüssigkeit zu verdichten, was ihm auch gelang. Die so hergestellte Verbindung hatte die gleiche Zusammensetzung wie das gut bekannte ölbildende Gas, das jetzt Äthylen, C_2H_4, genannt und durch Erhitzen

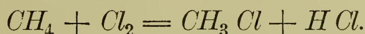
einer Mischung von Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure hergestellt wird. Die Dichte von Faradays Produkt war jedoch zweimal so groß als die des Äthylens. Während die letztere annähernd 14 mal so groß ist, als die des Wasserstoffs, entsprechend einem Molekulargewicht von 28 ($C_2 = 24 + H_4 = 4$, also zusammen 28), fand man, daß Faradays Gas, das jetzt als Butylen bekannt ist, die Dichte 28 hatte, welche einem Molekulargewicht von 56 und der Formel $C_4 H_8$ entspricht. Hieraus erkennt man, daß zwei Verbindungen existieren können, von denen die eine das doppelte Molekulargewicht der anderen haben kann, welche jedoch beide dieselbe prozentuale Zusammensetzung haben. Man nennt dies Polymerie, die Substanz mit dem höheren Molekulargewicht nennt man ein Polymeres des niedriger molekularen Körpers.

Diese Erscheinungen der Isomerie und Polymerie wurden hauptsächlich bei den Verbindungen des Kohlenstoffs beobachtet, obwohl auch einige gut charakterisierte Fälle von Polymerie bei Verbindungen anderer Elemente bekannt sind. Hier sind vor allem die Verbindungen NO_2 und $N_2 O_4$ zu erwähnen. Die erstere, welche nur bei hoher Temperatur besteht, ist ein dunkelrotes Gas, die letztere ist fast farblos und bildet sich beim Abkühlen der ersteren. In diesem Falle haben wir jedoch zwei Verbindungen, welche beide Stickstoffperoxyd genannt werden, leicht ineinander übergeführt werden können, und sich in ihren chemischen Reaktionen nicht unterscheiden. Beispiele von Isomerie sind bei Verbindungen anderer Elemente als Kohlenstoff selten, jedoch nicht unbekannt.

Die Erklärung für diese merkwürdige Erscheinung wurde in der Anordnung der Atome in dem Molekül gesucht. Die erwähnten Fälle sind, obwohl sie zuerst erwähnt wurden, nicht die einfachsten. Wir wollen daher

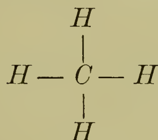
als Beispiel eine Verbindung wählen, welche nur zwei Elemente, Kohlenstoff und Wasserstoff, enthält.

Ein Bestandteil des Leuchtgases wird **Methan** oder **Sumpfgas** genannt. Es entweicht aus dem Schlamm stagnierender Gewässer, wenn derselbe mit einem Stab aufgerührt wird. Die Formel dieses Gases ist: CH_4. Mischt man es mit dem gleichen Volum Chlor und setzt es einige Stunden diffusem Lichte aus, so tauscht es ein Atom seines Wasserstoffs gegen ein Atom Chlor aus. Dieses Wasserstoffatom vereinigt sich gleichzeitig mit einem zweiten Atom Chlor und bildet Chlorwasserstoff nach der Gleichung:

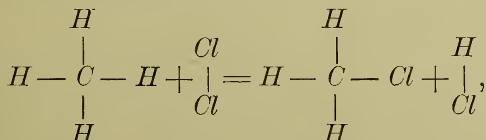


$$CH_4 + Cl_2 = CH_3\,Cl + H\,Cl.$$

Nimmt man an, daß im Sumpfgas der Wasserstoff an den Kohlenstoff gebunden ist, und daß die Vereinigung durch einen Strich oder eine „Bindung“ zwischen den Atomen (siehe Seite 70) dargestellt werden kann, so läßt sich die Formel des Methans schreiben:



und die oben genannte Gleichung:

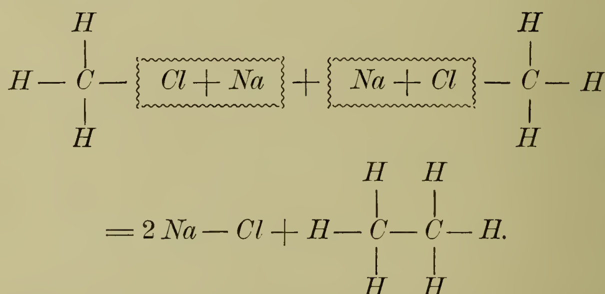


wobei wir annehmen, daß ein Molekül Chlor aus zwei Atomen besteht, von denen eines den Wasserstoff im Methan ersetzt, während sich das andere mit diesem Wasserstoff verbindet und $H — Cl$ bildet.

Es ist nur eine Verbindung bekannt, welche der Formel $CH_3\,Cl$ entspricht. Dadurch ist bewiesen, daß

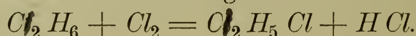
die drei Wasserstoffatome und das Chloratom symmetrisch um das Kohlenstoffatom des Methylchlorids, wie diese Verbindung genannt wird, gruppiert sind.

Das Element Natrium reagiert leicht mit Chlor. Läßt man heißes Natrium in ein mit Chlor gefülltes Gefäß tropfen, so verbrennt es unter Lichterscheinung. Aus den zwei Elementen entsteht eine weiße Verbindung, welche nichts anderes ist, als das gewöhnliche Salz oder Chlornatrium, $NaCl$. Es ist nun auch möglich, dem Methylchlorid das Chlor zu entziehen, wenn man es in Äther gelöst (mit dem weder Methylchlorid selbst, noch Natrium reagiert) in Berührung mit Natriumstückchen bringt. Es entsteht dadurch ein anderes Gas, dessen Formel, wie die Analyse und Dampfdichte zeigt, C_2H_6 ist. Es liegt nahe, anzunehmen, daß diese Verbindung durch Vereinigung von zwei Gruppen, CH_3, die durch die Entziehung des Chlors von CH_3Cl übrig bleiben, entstanden ist. Diese Umsetzung kann in folgender Weise ausgedrückt werden:



Dieses Gas wird Äthan genannt. Es kommt ebenfalls nur in einer Modifikation vor, und dies bestätigt die Annahme, daß die Wasserstoffatome symmetrisch zu den beiden Kohlenstoffatomen angeordnet sind.

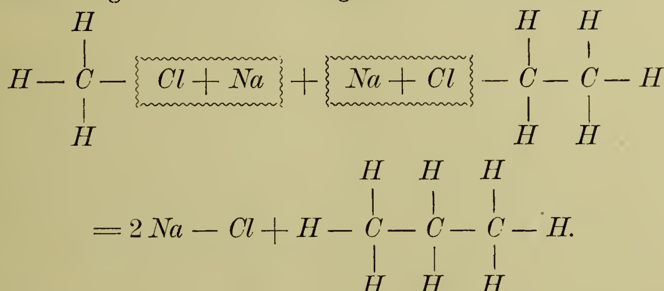
Ebenso wie Methan kann das Äthan mit Chlor vereinigt werden. Die Gleichung lautet dann:



$$C_2H_6 + Cl_2 = C_2H_5Cl + HCl.$$

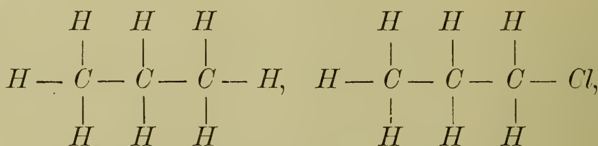
Auch hier ist wieder nur ein Äthylchlorid, $C_2 H_5 Cl$, bekannt, ein weiterer Beweis für die symmetrische Anordnung der Atome im Molekül.

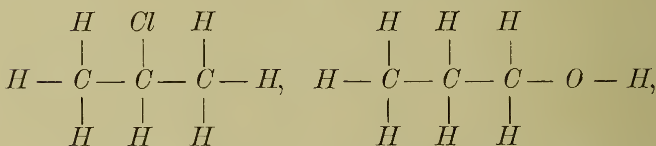
Löst man eine Mischung von Methylchlorid und Äthylchlorid in Äther und behandelt sie mit Natrium, so entsteht ein dritter „Kohlenwasserstoff", der die Formel $C_3 H_8$ hat und Propan genannt wird. Seine Entstehung kann man in folgender Weise darstellen:

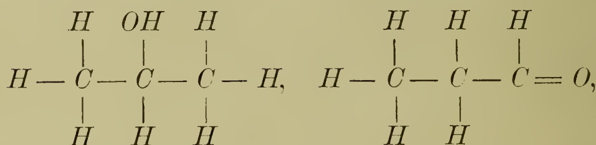


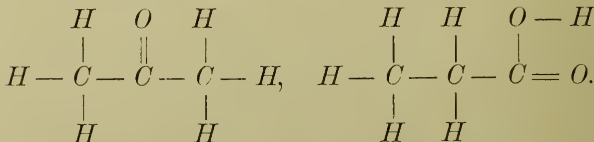
Es ist auch nur ein Propan bekannt. Setzt man jedoch dieses der Einwirkung des Chlors aus, so werden zwei Monochlorpropane gebildet, welche beide die empirische Formel $C_3 H_7 Cl$ haben. Das Chloratom in diesen beiden Isomeren kann durch die Hydroxylgruppe — OH ersetzt werden. Die resultierenden Produkte, $C_3 H_7 OH$, heißen Propyl- und Isopropylalkohol. Es ist möglich, jede dieser Verbindungen wieder in das entsprechende Propylchlorid überzuführen, ferner kann man aus denselben durch Oxydation sehr verschiedene Produkte erhalten. Wenn Propylalkohol durch Erhitzen mit einer Lösung von Chromsäure (einer Verbindung, welche leicht Sauerstoff abgibt) oxydiert wird, so entsteht zunächst Propylaldehyd $C_3 H_6 O$. Bei fortgesetzter Oxydation wird der Aldehyd in Propionsäure $C_3 H_6 O_2$ übergeführt. Wird aber anderseits Isopropylalkohol durch die gleiche Behandlung oxydiert, so entsteht eine Verbindung, die Aceton genannt wird, und dieselbe empirische Formel wie der Propyl-

aldehyd, nämlich $C_3 H_6 O$ hat, aber sich in ihren Eigenschaften vollständig von diesem unterscheidet. Wird der Oxydationsprozeß fortgesetzt, so spaltet sich das Aceton in Essigsäure und Kohlendioxyd, beides einfachere Verbindungen, die weniger Kohlenstoffatome, als das Aceton enthalten. Diese Umsetzungen kann man leicht durch folgende Formeln wiedergeben, welche Struktur- oder Konstitutionsformeln genannt werden, da sie bis zu einem gewissen Grade die Struktur jedes Moleküls erkennen lassen.





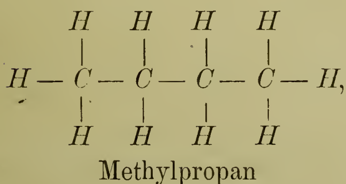




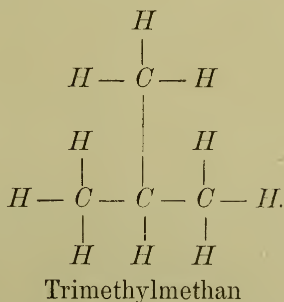
Man sieht daraus, daß das Propan eine symmetrische Struktur hat, da die Wasserstoffatome symmetrisch zu den

Kohlenstoffatomen angeordnet sind; wird aber ein Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt, so können zwei Fälle eintreten: Das Chloratom kann sich entweder mit einem der an den beiden Enden stehenden Kohlenstoffatome oder mit dem in der Mitte stehenden verbinden. In jedem Falle entsteht eine andere Verbindung. Dies zeigt sich nicht nur in den verschiedenen Siedepunkten der beiden Chlorverbindungen, sondern auch in ihrem Verhalten gegen Reagentien.

Das Propan kann man sich aus dem Äthan in der Weise entstanden denken, daß ein Wasserstoffatom desselben durch die „Methylgruppe“ — CH_3 ersetzt wurde. Das Äthan kann man als ein Methylmethan auffassen, und das Propan als ein Dimethylmethan. Die in der Mitte stehende Gruppe — CH_2 — ist ein Methanmolekül, in welchem zwei Wasserstoffatome durch zwei Methylgruppen ersetzt wurden. Wenn man die Strukturformel des Propans betrachtet, kann man deutlich erkennen, daß es zwei Butane geben muß, erstens ein Methylpropan und zweitens ein Trimethylmethan.



Methylpropan



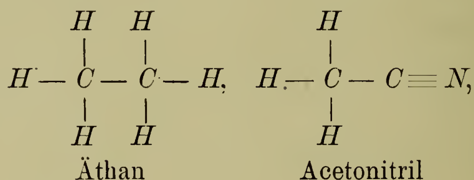
Trimethylmethan

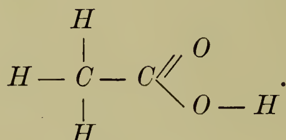
Diese zwei Butane geben ähnliche Derivate. Offenbar wird das erste, das Methylpropan, zwei Monochlorbutane bilden, je nachdem ein Chloratom ein Wasserstoffatom der beiden Endkohlenstoffatome oder das eines in der Mitte stehenden Kohlenstoffatoms ersetzt. Das zweite Butan kann auch zwei Chlorbutane geben, je nachdem das Chlor

an Stelle eines Wasserstoffatoms der drei — CH_3-Gruppen, oder des Wasserstoffatoms der $\equiv CH$-Gruppe tritt.

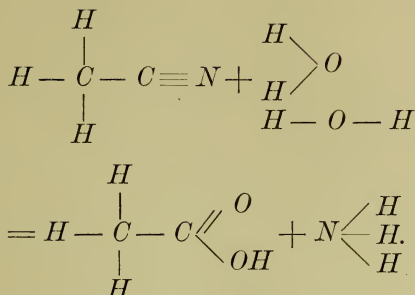
Solche Fälle von Isomerie sind sehr allgemein, es könnten unzählige Beispiele dafür angeführt werden.

Eine andere Form von Isomerie tritt ein, wenn ein Element, wie z. B. Stickstoff, welches mehr als eine Valenz hat, in dem Molekül enthalten ist. Das Stickstoffatom kann in zweifacher Weise an ein Kohlenstoffatom gebunden sein. Ein häufig vorkommendes Beispiel hierfür ist die Isomerie der Nitrile und der Carbamine. Ein Nitril ist eine Verbindung, in welcher ein Stickstoffatom an die Stelle von drei Wasserstoffatomen getreten ist, die an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden waren. Vom Äthan, C_2H_6, leitet sich das Acetonitril ab.

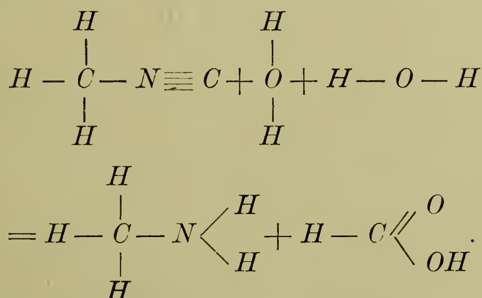




Diese Verbindung ist nahe verwandt mit der Essigsäure, in welcher auch drei Wasserstoffatome des Äthans ersetzt sind, in diesem Falle aber zwei durch Sauerstoff, das dritte durch die Hydroxylgruppe — OH. Diese nahe Verwandtschaft läßt sich deutlich erkennen, wenn man Acetonitril mit verdünntem Alkali kocht. Der Stickstoff entweicht als Ammoniak, während Sauerstoff und und Hydroxyl an seine Stelle treten und so Essigsäure entsteht:



Es ist nun eine isomere Verbindung des Acetonnitrils bekannt, welcher die Formel $CH_3N\equiv C$ zugeschrieben wird. Läßt man diese mit Wasser reagieren, so entsteht Methylamin $CH_3 - NH_2$ und Ameisensäure, das ist $HC\begin{matrix}/\!/ O\\ \diagdown OH\end{matrix}$ in folgender Weise:



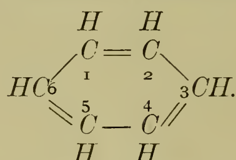
Hierdurch ist bewiesen, daß in dem letzteren Falle das Stickstoffatom direkt an das Kohlenstoffatom der CH_3-Gruppe gebunden ist, denn es bleibt sogar bei der Zersetzung durch Wasser in Gegenwart einer Säure, welche die Reaktion beschleunigt, mit diesem Kohlenstoffatom verbunden.

Diese Beispiele zeigen deutlich, daß die Stellung der Elemente oder Gruppen in einem Molekül, in gleicher Weise wie die Zusammensetzung des Moleküls die Natur der Verbindung bestimmt. Diese Tatsache tritt noch überraschender

bei der Isomerie der Benzolverbindungen zu Tage. Benzol ist ein flüssiger Kohlenwasserstoff der Formel $C_6 H_6$.

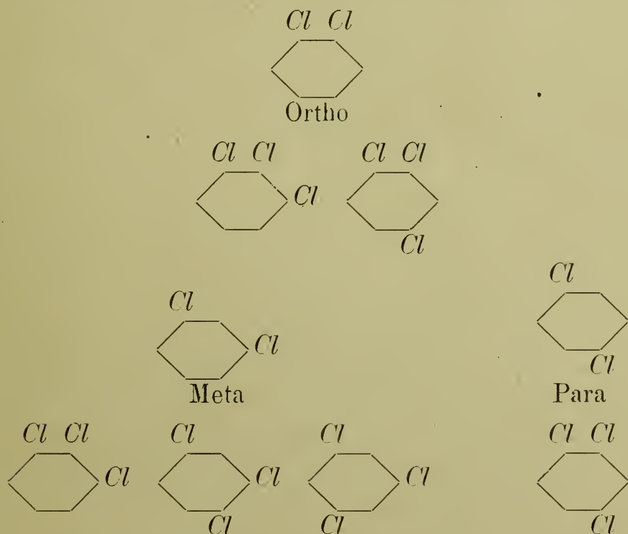
Wenn man auf diese Verbindung Chlor wirken läßt, so daß ein Atom Wasserstoff durch ein Chloratom ersetzt wird, so wird man finden, daß die dadurch entstandene ölige Flüssigkeit, die Chlorbenzol genannt wird, und die Formel $C_6 H_5 Cl$ hat, nur in einer Modifikation vorkommt. Werden aber zwei Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt, so erhält man drei Verbindungen, welche alle der Formel $C_6 H_4 Cl_2$ entsprechen. Wodurch ist nun diese Isomerie bedingt?

Die allgemein angenommene graphische oder Strukturformel für Benzol wurde zuerst von Kekulé vorgeschlagen, welcher Professor der Chemie in Bonn war. Die Formel ist:



In dieser Formel sind die sechs Kohlenstoffatome ringförmig angeordnet und jedes ist mit einem Wasserstoffatom verbunden. Da wir wissen, daß bei einer symmetrischen Anordnung durch Eintritt eines Atomes in die Verbindung sich nicht mehrere isomere Körper bilden können, wird es natürlich gleichgültig sein, an welches von den mit den Zahlen 1 bis 6 bezeichneten Kohlenstoffatomen ein Chloratom durch Verdrängung des Wasserstoffs tritt. Werden aber zwei Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzt, so liegt der Fall anders. Die an Stelle des Wasserstoffs getretenen Chloratome können relativ zueinander drei verschiedene Stellungen einnehmen. Sie können zwei Wasserstoffatome ersetzen, die an die Kohlenstoffatome 1 und 2 oder 1 und 3 und schließlich 1 und 4 gebunden waren. Durch die Zahlen 1 und 2 sollen nur irgendwelche zwei benachbarte Atome bezeichnet werden, diesen gleichbedeutend ist 2 und 3, 3 und 4 u. s. w. Ebenso ist 1

und 3 identisch mit 2 und 4, 3 und 5 u. s. w., und in gleicher Weise 1 und 4 mit 2 und 5 oder 3 und 6. Diese Chlorderivate können durch Austausch der Chloratome gegen andere Atome oder Atomgruppen in zahlreiche andere Derivate übergeführt werden. So ergeben sich drei Reihen von Verbindungen. Man fand, daß es möglich ist, die relative Lage der in das Molekül eintretenden Atome in folgender geistreicher Weise zu bestimmen. Geben wir, der Kürze halber, die oben erwähnte Strukturformel durch ein einfaches Sechseck wieder und nehmen wir an, daß die Kohlenstoffatome an den Endpunkten des Sechsecks liegen und, wo nichts anderes angegeben, mit einem Wasserstoffatom verbunden sind, und daß durch das Zeichen *Cl* angedeutet sein soll, daß ein Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt ist, so haben wir für die drei Dichlorbenzole folgende drei mit den Vorsilben Ortho, Meta und Para bezeichnete Formeln:



Werden nun diese drei Verbindungen getrennt voneinander mit Chlor behandelt, so werden Trichlorbenzole

gebildet, deren Formeln unter die dazu gehörigen Dichlorbenzole gesetzt sind. Man wird bemerken, daß das erste Dichlorbenzol (welches mit der Vorsilbe „Ortho“ bezeichnet ist) zwei, und zwar nur zwei Trichlorbenzole, das „Meta“-Dichlorbenzol drei Trichlorbenzole, aber das „Para“-Dichlorbenzol nur eins bildet. In Zahlen ausgedrückt: Dichlorbenzol 1 2 kann geben Trichlorbenzol 1 2 3 und 1 2 4, 1 3 gibt 1 2 3, 1 3 4 und 1 3 5, während Dichlorbenzol 1 4 nur Trichlorbenzol 1 2 4 bilden kann. Das letztere ist natürlich identisch mit 1 3 4, 1 4 5 oder 1 4 6. Auf diese Weise wurde in den drei Dichlorbenzolen die Stellung der Chloratome relativ zueinander bestimmt.

Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß man bei Aufzeichnung dieser Formeln annimmt, daß die Atome der Elemente in einer Ebene liegen. Diese Voraussetzung ist jedoch äußerst unwahrscheinlich. Allerdings gibt eine Landkarte auch nur die Länge und Breite eines Landes an, nicht aber die Höhe der Berge, falls nicht Niveaulinien angewendet werden, und trotzdem leistet eine Landkarte gute Dienste, da wir beim Gebrauch diesen Mangel berücksichtigen. So können auch diese Strukturformeln vorteilhaft verwendet werden, wenn man sich immer daran erinnert, daß sie nicht völlig die Struktur wiedergeben. Mehr als zehn Jahre lang bedienten sich die Chemiker nur dieser Formeln, bis J. A. Le Bel und J. H. van't Hoff unabhängig voneinander im Jahre 1874 auf die Notwendigkeit hinwiesen, drei Dimensionen berücksichtigende Formeln anzuwenden, um gewisse Fälle von Isomerie zu erklären. Sie zeigten nämlich, daß diese Fälle unter der alten Voraussetzung, daß die Elemente in einer Ebene liegen, wie bei den oben gegebenen Beispielen, nicht erklärt werden konnten. Die Lehre von der Anordnung der Atome eines Moleküls im Raume, d. h. in drei Dimensionen, wurde Stereochemie genannt.

Stereochemie. — Der Niederschlag, welchen man in Weinfässern findet und Weinstein nennt, ist das Kaliumsalz von vier Säuren, die den gemeinsamen Namen Weinsäuren erhalten haben. Seit langem ist es jedoch bekannt, daß diese Säuren, obwohl sie derselben Formel $C_4 H_6 O_6$ entsprechen, sich in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Zum besseren Verständnis der Art dieses Unterschiedes muß zunächst eine kurze Erklärung über das Wesen des polarisierten Lichtes gegeben werden.

Es gibt ein Mineral, Turmalin genannt, welches zuweilen als Schmuckstein verwendet wird. Es ist gewöhnlich grün und bildet schöne, große, durchscheinende Kristalle. Eine dünn geschnittene Platte dieses Minerals ist dem Anscheine nach völlig durchsichtig und läßt das Licht mit nur unbedeutender Verringerung seiner Intensität durch, so wie wenn das Licht eine Platte von etwas trübem, grünlichem Glase durchdringt. Durch zwei parallele Turmalinplatten geht das Licht, wenn die Platten in einer bestimmten Stellung gehalten werden, mit fast unverminderter Intensität. Dreht man aber die eine Platte, indem die Flächen der beiden Platten in Berührung bleiben, um 90^0, so sind sie in dieser Stellung nicht mehr durchsichtig, das Licht wird abgeschnitten und die Platten sind dunkel. Man sagt, das Licht ist nach dem Durchdringen der ersten Platte polarisiert worden, und dann ist es möglich, dieses polarisierte Licht auszulöschen, wenn man eine zweite Platte in einer bestimmten Stellung hinter die erste setzt.

Es gilt jetzt als gewiß, daß alle Lichterscheinungen der Wellenbewegung eines Stoffes zuzuschreiben sind, welcher alle Räume und sogar feste Körper durchdringt. Ein Stoff ohne Gewicht, vielleicht aus kleinen Teilchen zusammengesetzt, die jedoch nicht mit den Atomen oder Molekülen der wägbaren Körper verwechselt werden dürfen. Dieser Stoff wird Äther genannt. Wellen können im Äther auch

durch eine andere Ursache als Licht hervorgerufen werden. Wenn eine gewöhnliche Leydener Flasche entladen wird, so ist der Vorgang der Entladung nicht im Augenblick beendet. Der Funken, den man zwischen dem Knopf der elektrischen „Zange“, die zum Entladen verwendet wird, und dem Knopf der Flasche übergehen sieht, besteht aus einer großen Zahl von Funken, welche überspringen, bis das elektrische Gleichgewicht hergestellt ist. Dieses Überspringen der Funken verursacht Wellen, die durch den Äther fortgepflanzt werden und sich von denen des Lichtes nur durch ihre größere Länge unterscheiden. Solche Wellen, mögen sie durch Licht oder Elektrizität hervorgerufen sein, pflanzen sich senkrecht zu ihrer Schwingungsrichtung fort. Sie gleichen in dieser Hinsicht den Meereswellen, unterscheiden sich aber von diesen dadurch, daß die Meereswellen nur auf- und abschwingen, während diese Licht- oder elektrischen Wellen in allen möglichen Ebenen senkrecht zu der Richtung, in welcher sie fortschreiten, schwingen. Solche elektrische Wellen werden „Hertzsche Wellen“ genannt nach ihrem Entdecker, dem vor nicht zu langer Zeit verstorbenen Professor Hertz in Bonn.

Man fand, daß die Blätter eines Buches, welches mit seinem Schnitt nach der Quelle der elektrischen Wellen hin gehalten wird, eine Polarisation dieser Wellen hervorrufen. Sie verlieren bei dem Durchgange durch das Buch nicht viel an Intensität, und wenn ein zweites Buch dahinter gehalten wird, so daß die Blätter des ersten Buches parallel denen des zweiten sind, so gehen die Wellen immer noch hindurch. Dreht man aber das Buch so, daß seine Blätter senkrecht zu denen des ersten stehen, so werden die elektrischen Wellen aufgehalten und können nicht mehr hindurchgehen. Die Hertzschen Wellen sind so lang und werden in einer Weise hergestellt, die es möglich macht, ihre Schwingungsebene zu bestimmen. Der Versuch mit dem Buch beweist dies.

Es ist bekannt, daß die Wellen vernichtet werden, wenn ihre Ebene mit derjenigen der Buchseiten zusammenfallen, sie verursachen auf jedem Blatt elektrische Ströme und werden so absorbiert. Wenn man dagegen die Blätter des Buches senkrecht zu der Lage stellt, in der sie die elektrischen Wellen vernichtet haben, können diese Wellen, da jedes Blatt von dem anderen durch eine dünne Luftschicht, welche praktisch ein Isolator der Elektrizität ist, getrennt ist, in den Blättern keine Ströme erregen. Da die Blätter isoliert sind, können sich keine elektrischen Ströme bilden. Nach dem Durchgang durch das Buch

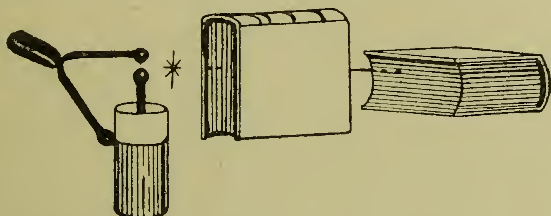


Fig. 4.

sind die Wellen, deren Schwingungsebene ursprünglich mit der der Buchseiten zusammenfiel, nicht mehr vorhanden (sie wurden dadurch verbraucht, daß sie schwache elektrische Ströme auf den einzelnen Blättern erregten), während die dazu senkrechten Wellen durch das Buch hindurchgehen. Wellen, die in dazwischen liegenden Ebenen schwingen, z. B. in einer Ebene 45 ^{0} zu der Ebene der Seiten, werden teilweise vernichtet und gehen teilweise hindurch, je nach dem Winkel, in dem die Schwingungsebene zur Ebene der Buchblätter liegt (Fig. 4).

Die blättrige Struktur eines Buches ist unzweifelhaft analog der Struktur der Turmalinplatte. Diese ist sicher auch blättrig, nur daß die Blätter außerordentlich dünn sind. Da nun die Schwingungslänge der Lichtwellen viel kleiner ist, als die der elektrischen Wellen, übt die

Struktur des Turmalins auf die Lichtwellen denselben Einfluß aus, wie die des Buches auf die Hertzschen Wellen. Die Lichtwellen, die durch einen Turmalin ebenso wie die elektrischen Wellen, die durch ein ihnen mit dem Schnitt entgegengehaltenes Buch gegangen sind, haben die Eigentümlichkeit, daß sie nur in einer Ebene schwingen. In dieser Hinsicht gleichen sie den Meereswellen. Man nennt sie dann polarisiert.

Es zeigte sich, daß gewisse Körper, z. B. Kristalle vom Quarz oder Kaliumchlorat, die merkwürdige Eigenschaft haben, die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes zu drehen, d. h. Licht, welches polarisiert wurde, indem man es durch einen Turmalin gehen ließ (es gibt auch andere, bequeme Methoden, polarisiertes Licht herzustellen), und welches dann durch ein Kristallplättchen von Kaliumchlorat dringt, wird nicht völlig ausgelöscht, wenn man eine zweite Turmalinplatte rechtwinklig zur ersten davor hält. Es ist dann nötig, den zweiten Turmalin um mehr als 90 ⁰ zu drehen, um völlige Dunkelheit zu erreichen. Die Ebene des polarisierten Lichtes wird also durch den Chloratkristall gedreht. Löst man aber den Kristall in Wasser, so hat die Lösung nicht mehr dieselbe Wirkung.

Man schließt daraus, daß die Drehung nicht durch die Anordnung der Atome im Molekül, sondern durch die Anordnung der Moleküle im Kristall verursacht wird; denn wenn die Drehung aus dem erstgenannten Grunde geschähe, so müßte sie durch die Lösung genau so wie durch den festen Körper hervorgerufen werden. Man nimmt daher an, daß in einem Chloratkristall die Moleküle wie die Stufen einer Wendeltreppe angeordnet sind.

Bei den Kristallen der Weinsäure liegt der Fall anders. Während die eine Modifikation der Weinsäure die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts, im Sinne des Uhrzeigers dreht, hat eine andere Varietät die ent-

gegengesetzte Wirkung. Eine dritte und vierte Modifikation, welche auf eine noch später zu erwähnende Art unterschieden werden können, haben keinen Einfluß auf das polarisierte Licht. Im Gegensatz zum Kaliumchlorat jedoch haben die Lösungen dieser Kristalle dieselbe Wirkung, wie die Kristalle selbst. Die, welche rechtsdrehende Kraft haben, behalten sie auch in Lösung, die linksdrehenden bleiben linksdrehend und die neutralen neutral.

Im Jahre 1861 machte Louis Pasteur, damals Assistent des Professors Ballard in Paris, eine sehr wichtige Entdeckung. Er fand, daß die Kristalle der rechtsdrehenden Säure, die bisher für regulär gehalten

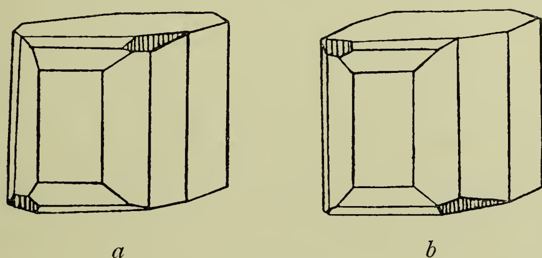


Fig. 5.

wurden, kleine Flächen zeigen, die nur an einer Ecke ausgebildet sind. Die optisch unwirksame Weinsäure, welche als Traubensäure bekannt ist, zeigt keine solchen Flächen. Pasteur entdeckte jedoch, daß aus dem Ammonium-Natriumdoppelsalz der Traubensäure zwei Arten von Kristallen ausgeschieden werden, solche mit kleinen Flächen an der oberen rechten Ecke (siehe *a*, Fig. 5) und andere mit Flächen an der linken Ecke. Diese Flächen sind in der Figur schraffiert. Das Sonderbarste ist, daß diese Kristalle, wenn sie durch Aussuchen voneinander getrennt und in Wasser gelöst werden, in der Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes drehen, und zwar die mit den rechten Abschrägungen nach rechts, die mit den

linken nach links. Bis zu dieser Zeit war nur die rechtsdrehende Weinsäure bekannt. Pasteur zog hieraus den Schluß, daß die Verschiedenheit der beiden Varietäten durch eine verschiedenartige Anordnung der Atome in den Molekülen der beiden Weinsäurevarietäten im Raume, d. h. nach drei Dimensionen bedingt wird.

Noch zwei andere Methoden schlug Pasteur vor, um die beiden Varietäten der Weinsäure, die in der Traubensäure enthalten sind, voneinander zu trennen. Nach der einen stellte er ein Salz der Traubensäure mit einer Base, z. B. Chinin, dar, welche selbst optische Eigenschaften besitzt. Das Salz der Rechts-Weinsäure mit dieser Base ist viel leichter löslich, als das der Links-Weinsäure, so daß die Kristalle, welche sich beim Verdampfen der Lösung zunächst ausscheiden, praktisch reine Kristalle der Links-Weinsäure sind. Die andere Methode, eine Trennung der Kristalle zu erreichen, besteht darin, die Rechts-Weinsäure zu zerstören, indem man eine Lösung von traubensaurem Ammon schimmeln läßt. Die Organismen verzehren nur die Rechts-Weinsäure und es bleibt, nachdem man die Schimmelpilze genügend lange Zeit wachsen ließ, die Links-Weinsäure zurück.

Im Jahre 1874 stellten Le Bel und van't Hoff unabhängig voneinander eine Theorie auf, um diese und ähnliche Fälle der Isomerie zu erklären. Sie gründet sich auf die Auffassung, daß alle Moleküle eine Ausdehnung nach drei Dimensionen besitzen, und daß die Isomerie durch eine verschiedenartige Anordnung der Atome in dem Molekül bedingt wird. Diese Anordnung gibt auch den Schlüssel für das Verhalten solcher isomerer Verbindungen, welche die Ebene des polarisierten Lichtes nach links oder nach rechts drehen, und zeigt auch, warum die aus solchen Molekülen bestehenden Kristalle, „hemiedrische“ Flächen zeigen (Flächen, die nur auf einer Seite des Kristalls vorkommen, werden hemiëdrisch genannt).

Um ein Bild dieser Theorie zu geben, ist es nicht nötig, eine besondere Verbindung zu betrachten, sondern sie kann im allgemeinen besprochen werden.

Sumpfgas oder Methan hat, wie schon erwähnt wurde, die Formel CH_4. Wir haben ferner schon gesehen, daß eines der vier in dieser Verbindung enthaltenen Wasserstoffatome durch ein Atom Chlor und dieses Chlor wieder durch die Gruppe CH_3 oder Methyl ersetzt werden kann. Es ist möglich, auf diese Weise allmählich alle vier Wasserstoffatome des Methans durch Atome oder Gruppen,

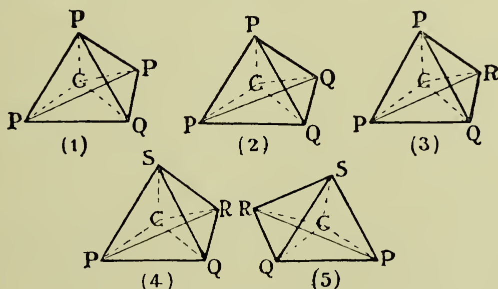


Fig. 6.

die alle verschieden sein können, zu ersetzen. Wenn wir solche Atome oder Gruppen mit den Buchstaben P, Q, R, S bezeichnen, so haben wir die Verbindungen $CP_3\,Q$, $CP_2\,Q_2$, $CP_2\,QR$, $CPQRS$ und CP_4. Die stereochemische Hypothese gründet sich auf die Annahme, daß das Kohlenstoffatom sich in der Mitte einer Pyramide (Tetraëder genannt) befindet, die sich auf einer dreieckigen Basis erhebt, und daß die mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Elemente oder Gruppen sich in den vier Ecken oder Winkelpunkten befinden. Die in dieser Weise konstruierten Formeln der Verbindungen zeigt in perspektivischer Ansicht die Fig. 6.

Bei Betrachtung der Figuren erkennt man, daß bei den mit (1), (2) und (3) bezeichneten Figuren keine

Isomerie möglich ist, denn in jedem Falle kann durch ein einfaches Drehen des Tetraëders in die geeignete Stellung eine Gruppe in die gewünschte Lage zu den anderen gebracht werden. Betrachten wir z. B. den Fall (3). Wenn wir annehmen, daß die Isomerie durch die relative Lage der Gruppen *R* und *Q* zu den beiden *P*-Gruppen bedingt ist, so ist es nur nötig, den Kristall so zu drehen, daß die Lage der beiden *P*-Gruppen umgekehrt ist, dann wird *Q* an der entfernten, *R* an der näheren Ecke liegen. Bei Fig. (4) ist die Sache anders. Wird *Q* und *R* so gelegt, wie in (4), so ist es unmöglich, die Gruppen *PQRS* so zu legen, daß sie der Anordnung in (5) entsprechen. Man kann (5) das Spiegelbild von (4) nennen, denn im Spiegel betrachtet ist (4) identisch mit (5). Es ist, um ein vertrautes Bild zu wählen, nicht möglich, eine rechte Hand zur linken Hand zu machen, nur das Spiegelbild der einen Hand ist dem der anderen gleich. In diesem Sinne ist also die rechte Hand stereoisomer der linken Hand; genau so verhält es sich mit den Verbindungen, aber auch nur mit denen, welche eine Isomerie der oben beschriebenen Art zeigen, indem eine Varietät die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts, die andere nach links dreht. Eines der bekanntesten Beispiele solcher Isomerie bildet die Milchsäure, die Säure der sauren Milch. In deren Molekül ist das Kohlenstoffatom im Zentrum des Tetraëders mit vier verschiedenen Atomen oder Gruppen verbunden und wird „asymmetrisches“ Kohlenstoffatom genannt. *P* möge an Stelle eines Wasserstoffatoms, *S* an Stelle einer Hydroxyl- oder — *OH*-Gruppe gesetzt sein, *Q* soll die Methylgruppe — CH_3 und *R* die Carboxylgruppe — $C\begin{matrix} {}^{\nearrow O} \\ {}_{\searrow OH} \end{matrix}$ darstellen. Diese letztere Gruppe ist allen Säuren des Kohlenstoffs gemeinsam und ist schon auf Seite 120 gelegentlich der

Formel der Essigsäure erwähnt worden. Die gewöhnliche Milchsäure der sauren Milch ist optisch inaktiv, eine aus dem Fleischsaft extrahierte isomere Verbindung jedoch ist linksdrehend. Nach einem der Verfahren Pasteurs ist es möglich, die Säure der Milch in zwei Varietäten, eine links- und eine rechtsdrehende, zu spalten. Es gibt also zwei Formen der Milchsäure, welche beide optisch aktiv sind. Eine Mischung dieser beiden in gleichen Verhältnissen ist natürlich ohne Wirkung auf das polarisierte Licht, doch darf sie deshalb nicht als ein dritter Körper betrachtet werden.

Es gibt auch Verbindungen, welche zwei oder mehr asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen, hierzu gehören

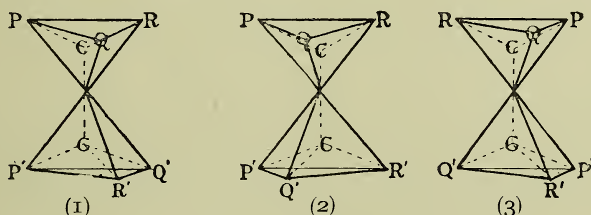
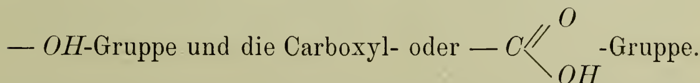


Fig. 7.

die Weinsäuren. Die Struktur dieser Säuren sieht man in Fig. 7. Man denke sich deren Molekül aus zwei Tetraëdern bestehend, welche Spitze an Spitze zusammenstoßen, das eine ist natürlich umgekehrt. Die Kohlenstoffatome in dem Innern der beiden Tetraëder sind miteinander durch eine „Bindung“ oder Valenz verbunden. Die noch übrig bleibenden drei Valenzen der beiden Kohlenstoffatome sind mit drei verschiedenen Atomen oder Gruppen P, Q, R gesättigt. Bei den Weinsäuren ist dies ein Wasserstoffatom, die Hydroxyl- oder



— OH-Gruppe und die Carboxyl- oder — $C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$ -Gruppe.

Gegenwärtig haben wir kein Mittel, um die Anordnung

des Moleküls zu bestimmen, welche der Linksdrehung, und welche der Rechtsdrehung entspricht, es ist jedoch möglich, daß die jüngsten Entdeckungen über das Wesen der elektrischen Wellen uns auch hier zu einer tieferen Erkenntnis führen. Bis dahin ist es daher notwendig, eine bestimmte Stellung der Gruppen für eine gewisse Wirkung auf das polarisierte Licht anzunehmen. Eine Verbindung, deren entsprechende Gruppen durch Drehung des unteren oder oberen Tetraëders um die die beiden Mittelpunkte verbindende Achse senkrecht übereinander gestellt werden können, ist nach der allgemeinen Annahme ohne Einfluß auf das polarisierte Licht. Diesen Fall stellt (2), Fig. 7, dar. Es liegen *P* und *P*, *Q* und *Q*, *R* und *R* senkrecht übereinander. Betreffs der Varietät, welche die rechtsdrehende Eigenschaft besitzt, ist es gleichgültig, welche Anordnung dafür gewählt wird. Man kam überein, die in (1) wiedergegebene Konfiguration als die rechtsdrehende Varietät anzusehen, weil bei Betrachtung der Tetraëder von der Mitte der Verbindungslinie aus, d. h. also von unten gesehen, die Buchstaben *RQR* an dem oberen Tetraëder aufeinander in der Richtung des Uhrzeigers folgen, und ebenso die Buchstaben *P*, *Q*, *R* an dem unteren Tetraëder von oben gesehen. Wenn man dagegen in der Anordnung (3) die mit *P*, *Q*, *R* bezeichneten Gruppen von dem Verbindungspunkt der beiden Tetraëder aus betrachtet, so zeigen sie in beiden Tetraëdern die umgekehrte Reihenfolge. Von unten betrachtet folgen sich an dem oberen Tetraëder *P*, *Q*, *R* in einer der Bewegung des Uhrzeigers entgegengesetzten Richtung, während, von oben gesehen, die Buchstaben *P*, *Q*, *R* an dem unteren Tetraëder in gleicher Weise aufeinander folgen. Wir haben also die inaktiven Moleküle der „Meso“-Weinsäure in (2), inaktiv infolge „inneren Ausgleiches“, die linksdrehende Weinsäure in (3) und die rechtsdrehende in (1). Es ist klar, daß auch eine vierte

Varietät der Weinsäure dargestellt werden kann, wenn man gleiche Mengen der rechts- und linksdrehenden mischt. Diese ist optisch inaktiv durch „äußeren Ausgleich“ und ist eine bestimmte Verbindung, deren Molekulargewicht doppelt so groß als das der aktiven Säure ist. Sie heißt „Traubensäure“. Nach Pasteurs Vorschlag kann diese vierte Varietät in ihre Bestandteile zerlegt werden, wenn man das Natrium-Ammoniumsalz derselben kristallisieren läßt und dann durch Aussuchen die rechtsseitig hemiedrischen Kristalle von den linksseitigen trennt. Die durch „inneren Ausgleich“ inaktive Säure läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur jedoch nicht in dieser Weise zerlegen. Man muß sie zunächst in das Salz einer optisch isomeren Base überführen und dann erhitzen. Die wässerige Lösung besteht dann aus einer Mischung von Rechts- und Links-Weinsäure, die, wie oben beschrieben, durch Kristallisation ihres Natrium-Ammoniumsalzes getrennt werden können.

Die tetraëdrische Gestalt scheint charakteristisch für die Verbindungen aller vierwertigen Elemente zu sein. W. J. Pope hat jüngst Verbindungen erhalten, in denen Zinn mit vier verschiedenen Gruppen, welche Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, verbunden ist. Diese Verbindungen zeigen optische Isomerie, wenn man die stereochemisch isomeren Komponenten auf geeignete Weise trennt. Dasselbe hat S. Smiles bei ähnlichen Verbindungen, welche vierwertigen Schwefel enthalten, nachgewiesen und diese Beobachtung wurde von Pope bestätigt. Dasselbe gilt wahrscheinlich für ähnliche Verbindungen aller vierwertigen Elemente, die vier verschiedene Elemente oder Gruppen gebunden enthalten.

Auch die Stereoisomerie von Stickstoffverbindungen wurde durch J. A. Le Bel nachgewiesen. Da jedoch der Stickstoff sowohl drei- als fünfwertig ist, kann das Tetraeder nicht als Grundfigur gewählt werden; wahrscheinlich

muß man hier eine auf einer quadratischen Basis errichtete Pyramide annehmen. Le Bel machte in dieser Hinsicht eine merkwürdige Entdeckung: Die mit dem Stickstoff verbundenen Gruppen müssen bis zu einem gewissen Grade komplex sein und dementsprechend ein hohes Molekulargewicht haben, sonst sind die Isomeren nicht existenzfähig. Man nimmt an, daß die mit dem Stickstoff verbundenen Gruppen, falls sie nicht genügend groß sind, ihren Platz wechseln, um in eine stabilere Verbindung überzugehen. Nur bei genügend großen Gruppen tritt eine solche molekulare Umlagerung nicht ein. Le Bels Arbeiten wurden durch Pope bestätigt.

Stereoisomerie, hervorgerufen durch doppelte Bindung. — Es gibt noch eine andere Art von Stereoisomerie, welche sich nicht durch Drehung des polarisierten Lichtes zeigt. Man nimmt an, daß in einer Verbindung, wie es z. B. die Weinsäure ist (siehe Fig. 7), die zwei Tetraëder mit zwei ihrer Spitzen vereinigt sind und sich frei um eine vertikale Achse drehen können, welche die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome miteinander verbindet und durch den Vereinigungspunkt der beiden Tetraëder geht. Nehmen wir (2) von Fig. 7, so liegen z. B. die beiden R in einer Linie parallel zu der Achse, wir würden aber eine davon verschiedene Verbindung erhalten, wenn R und Q in einer Linie lägen. Eine solche Verbindung wäre jedoch, wenn sie überhaupt existiert, nicht beständig, denn durch Drehung des Tetraëders um die vertikale Achse könnte die Stellung, bei welcher die beiden R in der vertikalen Linie liegen, wieder hergestellt werden. Dies gilt nur, wenn sich die relative Stellung von P, Q und R nicht ändert, denn in diesem Falle würde eine isomere Verbindung entstehen, die das polarisierte Licht beeinflußt.

Wenn nun die Kohlenstoffatome nicht einfach, wie in dem Beispiel Fig. 7, sondern doppelt gebunden sind,

so ist eine Drehung nicht möglich. Eine derartige Anordnung zeigt Fig. 8. Man kann diese Figur von einer der in Fig. 7 gegebenen ableiten, indem man annimmt, daß die beiden *R* durch ein geeignetes Reagens entfernt werden. Die beiden Tetraëder werden dann mit je einer Kante, anstatt je einer Spitze vereinigt und die Kohlenstoffatome „doppelt gebunden“ sein. In Fig. 8 zeigt (1) ein doppeltes Tetraëder, wie in Fig. 7; (2) zeigt die An-

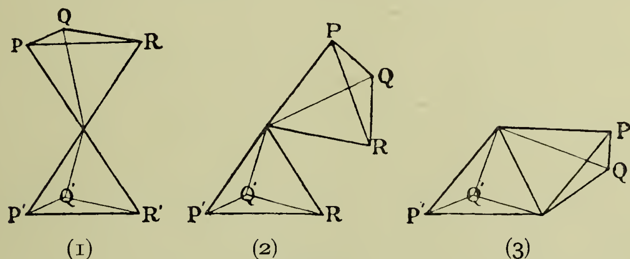


Fig. 8.

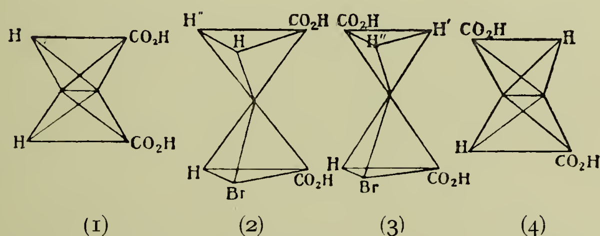


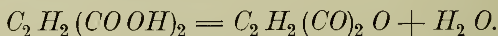
Fig. 9.

näherung zweier Eckpunkte und (3) zeigt die neue Anordnung, nachdem die beiden *R* entfernt sind. Eine solche Verbindung wird „ungesättigt“ genannt. Durch Hinzufügung eines Elementes, wie z. B. Brom, wird die Verbindung wieder gesättigt und (1) wieder hergestellt, mit zwei Bromatomen an Stelle der beiden *R*. Nr. (3) von Fig. 8 ist in Fig. 9 (1) wiedergegeben, doch wurden die Buchstaben mit Gruppen vertauscht, welche in zwei Säuren, der Fumar- und Maleïnsäure, enthalten sind.

Die in (1) gegebene Formel ist die der Maleïnsäure. Diese Säure verbindet sich, wenn sie mit Bromwasserstoff, *HBr*, zusammengebracht wird, mit diesem. Die doppelte Bindung zwischen den zentralen Kohlenstoffatomen wird dadurch aber gelöst und es entsteht (2). Das obere Tetraëder kann jetzt frei um die Achse, die die beiden zentralen Kohlenstoffatome verbindet, rotieren. Man nimmt an, daß die Rotation andauert, bis die Stellung der größten Beständigkeit erreicht ist. Wir können sehen, daß in (2) zwei Wasserstoffatome sich an den beiden linken Ecken befinden, die beiden auf den Beschauer gerichteten Ecken sind von einem Wasserstoff- und einem Bromatom besetzt, und auf der rechten Seite befinden sich zwei Carboxylgruppen. Durch Drehung des oberen Tetraëders in einer der Bewegung des Uhrzeigers entgegengesetzten Richtung um 120°, wird H' senkrecht über der unteren Carboxylgruppe, H'' über dem Bromatom und die obere Carboxylgruppe über dem unteren Wasserstoffatom stehen, wie in der Fig. 9 (3) zu sehen ist.

Wird nun der Bromwasserstoff entfernt (dies ist möglich durch Behandlung mit kaustischem Kali), so tritt die in (4) wiedergegebene Anordnung ein. Diese, nimmt man an, ist die Formel der Fumarsäure, die der Maleïnsäure isomer ist. Die Fumarsäure kann ebenso wie die Maleïnsäure sich mit Bromwasserstoff verbinden, bei dessen Entfernung wird aber immer Fumarsäure gebildet.

Eine Säure mit zwei Carboxylgruppen hat oft die Eigenschaft, beim Erhitzen die Elemente des Wassers zu verlieren und ein Anhydrid zu bilden. In dem vorliegenden Falle haben wir:

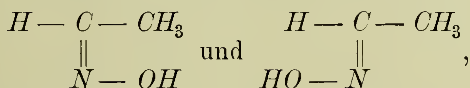


$$C_2 H_2 (CO\,OH)_2 = C_2 H_2 (CO)_2\, O + H_2\, O.$$

Nun hat nur die Maleïnsäure diese Eigenschaft. Man schließt daraus, daß sie die Struktur (1) besitzt, in welcher die Carboxylgruppen eine relative Lage haben, die für eine Abgabe der Elemente des Wassers und Vereinigung

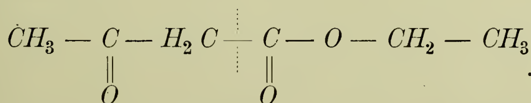
ihrer Kohlenstoffatome durch ein Sauerstoffatom günstig ist. Die Anordnung eines von (4) abgeleiteten Anhydrids kann man sich schwer vorstellen.

Diese Art von Isomerie findet sich auch bei den Verbindungen des Stickstoffs, welcher, wie schon erwähnt, öfters dreiwertig auftritt. Es gibt z. B. Körper, Aldoxime genannt, in denen der Stickstoff doppelt an Kohlenstoff gebunden ist, während die dritte Valenz mit einer Hydroxylgruppe gesättigt ist. Derartige Körper sind in zwei Modifikationen bekannt. Man glaubt, daß die beiden isomeren Varietäten folgende Anordnung haben:

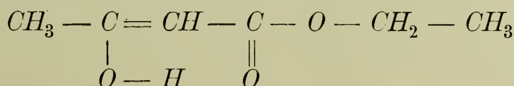


welche denen der Fumar- und Maleïnsäure gleicht.

Tautomerie. — Nun bleibt uns noch eine Art der Isomerie zu erwähnen, die Tautomerie genannt wird. Man nennt einen Körper tautomer, wenn sein Verhalten je nach dem Reagens, mit dem man ihn behandelt, auf eine andere Konstitution schließen läßt. Eines der ersten Beispiele für Tautomerie, welches beobachtet wurde, bildet der Acetessigester. Seine Formel ist:

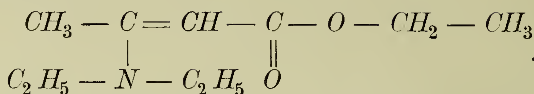


Diese Formel muß man annehmen, da durch Einwirkung von kaustischem Kali auf den Ester Aceton, $CH_3 - CO - CH_3$, gebildet wird, indem eine Spaltung an der Stelle der punktierten Linie eintritt. Man kann diesem Körper aber auch die tautomere Formel:

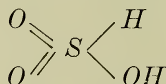


zuschreiben, welche eine Hydroxylgruppe enthält, da

durch Einwirkung von Diäthylamin folgende Verbindung gebildet wird:



Andere Reaktionen weisen in gleicher Weise auf die Möglichkeit einer Umlagerung hin. Beispiele von Tautomerie sind auch unter Verbindungen anderer Elemente als des Kohlenstoffs nicht unbekannt. Es ist wahrscheinlich, daß zwei schweflige Säuren existenzfähig sind. Die eine besitzt die Formel:



und die andere: $O = S \langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$.

Silbersulfit scheint ein Derivat der ersten, Natriumsulfit der zweiten Formel zu sein. Es ist wahrscheinlich, daß die Säure eine andere Form annimmt, je nach dem Reagens, mit welchem sie behandelt wird.

Obwohl die Anwendung geometrischer Formeln zur Erklärung gewisser Fälle von Isomerie, wie wir sie eben betrachtet haben, sich als nützlich erwiesen, darf man doch nicht glauben, daß Formeln, bei denen gewöhnlich eine Ausdehnung nach drei Dimensionen nicht angenommen wird, nicht wirklich eine solche besitzen. Eine Anwendung dieser Formeln findet nur deshalb nicht allgemein statt, weil die räumlichen Beziehungen genügend deutlich sind, ohne daß man diese Auffassung auch zum Ausdruck bringt. Wenn wir ein Andenken an eine Person haben wollen, begnügen wir uns meist mit ihrem Bilde, wir können aber auch, falls wir eine der Natur mehr entsprechende Wiedergabe wünschen, eine Büste oder Statue erhalten.

Kapitel VII.

Energie.

Wir haben im letzten Kapitel gesehen, daß man sich eine Vorstellung von der Form der Moleküle machen kann, wenn man annimmt, daß sie eine Ausdehnung nach drei Dimensionen haben. Wir denken uns ferner, daß die Atome im Molekül, was sich in der Zeichnung nicht ausdrücken läßt, nicht ruhend sind, sondern sich in Bezug aufeinander bewegen, und daß auch die Moleküle selbst ihre relative Lage wechseln. Atome und Moleküle enthalten, aus dieser ihrer Bewegung zu schließen, „Energie". Wenn eine chemische Reaktion erfolgt, so wird entweder Energie verloren oder gewonnen, — verloren, wenn die Atome oder Moleküle in eine beständigere Form übergehen, gewonnen, wenn der Zustand der entstehenden Verbindung weniger beständig ist, als derjenige der Substanzen, aus denen sie gebildet wurde.

Wir wollen nun überlegen, was dieser Ausdruck „Energie" bedeutet. Energie kann in verschiedener Form bestehen. Wenn z. B. ein Stein unter dem Einfluß der Anziehungskraft der Erde auf den Boden fällt, so hat er seine Energie nach seinem Falle verloren. Wenn ein Billardball z. B. durch die Spannung einer Feder in Bewegung gesetzt wird, so verliert die Feder die Energie, der Billardball gewinnt sie. Energie kann den Substanzen auch in Form von Wärme zugeführt werden, indem man ihre Temperatur erhöht, oder in Gestalt einer elektrischen Ladung und auf verschiedene andere Weise.

Wir haben schon (Seite 9) gesehen, daß Lavoisier den Satz aufstellte, daß Materie weder geschaffen, noch vernichtet werden kann. Dieser Satz hat auch für die Energie Geltung. Es gibt aber einen wesentlichen Unterschied zwischen Materie und Energie. Es ist erst nach jahrhundertelangen vergeblichen Bemühungen in der jüngsten Zeit W. Ramsay gelungen, eine Form der Materie in eine andere überzuführen, und zwar konnte er unter Verwendung der enormen Energie der „radioaktiven Stoffe" Kupfer in Lithium überführen. Dagegen ist es sehr leicht, eine Art von Energie in alle anderen Energiearten überzuführen, ohne daß Verluste an Energie durch die Umwandlung eintreten.

Ein Beispiel wird genügen, um dies klar zu machen: In einer Kohlenmine dient die Dampfmaschine dazu, die Kohlen aus der Grube an die Oberfläche zu schaffen. Die Maschine gibt Energie ab, indem sie die Anziehungskraft der Erde auf die gehobene Masse überwindet. Woher erhält nun die Maschine ihre Energie? Augenscheinlich durch die Ausdehnung des Dampfes im Cylinder, denn Dampf (wie alle anderen Gase) verliert Energie bei der Ausdehnung. Der Dampf wird durch Erhitzen des Wassers im Dampfkessel erzeugt, und Wasser seinerseits absorbiert Energie, indem es sich in Dampf verwandelt. Diese Energie erhält das Wasser in Form von Wärme durch das Kesselfeuer. Die Wärme entsteht durch Verbrennen von Kohle. Diese wieder ist ein Produkt der Zersetzung des Holzes unter der Erdoberfläche, welches ursprünglich seine Energie von der Sonne empfangen hat, deren Strahlen das Wachstum der Pflanzen bedingen.

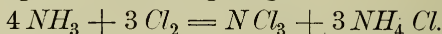
Wir haben hier eine lange Reihe von Energieumwandlungen. Die chemische Energie der Kohle wird in Wärme übergeführt, die Wärme verursacht die Ausdehnung des Wassers in Dampf, der Dampf überwindet den Widerstand des Stempels im Cylinder und die Be-

wegung hebt das Gewicht. In dieser ganzen Kette gibt es keinen Verlust an Energie, sie wird nur von einer Form in die andere übergeführt. Man darf jedoch nicht annehmen, daß jede Art von Energie quantitativ in die andere übergeführt wird. Wenn z. B. der Dampf den Stempel im Cylinder vorwärts drückt, so wird ein Teil der Energie durch die Reibung des Stempels gegen die Cylinderwände verbraucht und in Wärme übergeführt. Im allgemeinen neigt die Energie dazu, in eine gewissermaßen geringwertige Energieform überzugehen, d. h. sich in Wärme zu verwandeln.

Bei fast allen chemischen Reaktionen, die entweder von selbst oder durch Temperaturerhöhung erfolgen, wird Wärme erzeugt, die Reaktion wird dann „exothermisch“ genannt. Es sind aber auch „endothermische“ Reaktionen bekannt, solche, bei denen Wärme absorbiert wird. Diese letzteren treten jedoch bei gewöhnlicher Temperatur nicht von selbst ein. Alle Verbrennungserscheinungen sind exothermische Reaktionen. Hierfür sind uns viele Beispiele gut bekannt, z. B. wenn Kohle verbrennt, Wasserstoff und Sauerstoff explodiert, Schießpulver entzündet wird u. s. w. Alle diese Beispiele sind exothermische Reaktionen. Die Umsetzung zwischen zwei oder mehr Elementen, welche sich von selbst zu einer neuen Verbindung vereinigen, ist eine der Verbrennung gleichartige Reaktion.

Endothermische Reaktionen — solche, bei denen Wärme absorbiert wird — sind bei gewöhnlicher Temperatur nur möglich, wenn gleichzeitig eine exothermische Reaktion stattfindet. Notwendig ist jedoch hierbei, daß beide Reaktionen, die exothermische und die endothermische, an demselben chemischen Prozeß teilnehmen. Die Bildung des Chlorstickstoffs, z. B. durch Einwirkung von Chlor auf eine konzentrierte Ammoniaklösung, ist eine endothermische Reaktion. Chlorstickstoff ist ein

ganz außerordentlich explosiver Körper, der bei dem geringsten Stoß sich unter Explosion in seine Elemente, Chlor und Stickstoff, zersetzt. Gleichzeitig mit dieser Verbindung entsteht Ammoniumchlorid, dessen Bildung mit großer Wärme-Entwicklung verbunden ist. Beide Reaktionen nehmen an demselben chemischen Vorgange teil, wie folgende Gleichung zeigt:



$$4\,NH_3 + 3\,Cl_2 = N\,Cl_3 + 3\,NH_4\,Cl.$$

Es ist hierbei wesentlich, daß sowohl Ammoniumchlorid, wie auch Chlorstickstoff durch dieselbe chemische Reaktion erzeugt werden. Die Vereinigung von Chlor und Stickstoff würde nicht eintreten, wenn nicht gleichzeitig mit der Bildung von Chlorstickstoff eine andere exothermische Reaktion in demselben Gefäße vor sich ginge. Die Elemente Chlor und Stickstoff bilden, wenn sie gemischt werden, selbst unter dem Einfluß hoher Temperaturen, keinen Chlorstickstoff; dies erfolgt nur, wenn eine andere exothermische Reaktion in Berührung mit dem Chlor und Stickstoff gleichzeitig verläuft. Es genügt aber, damit sich eine endothermische Verbindung bilden kann, nicht, daß eine exothermische Reaktion gleichzeitig stattfindet, sondern es muß auch durch die exothermische Reaktion gewöhnlich eine größere Wärmemenge entwickelt werden, als durch die Bildung der endothermischen Verbindungen verbraucht wird.

Endothermische Verbindungen zersetzen sich leicht, häufig unter Explosionserscheinungen. Dabei wird Wärme frei, die Verbindung verliert Energie. Damit ist gesagt, daß die Elemente in freiem Zustande oder auch die anderen Produkte, die durch Zersetzung der endothermischen Verbindung entstehen, weniger Energie enthalten, als die Verbindung vor der Zersetzung. Anderseits muß den exothermischen Verbindungen, wenn man sie zersetzen will, Wärme zugeführt werden. Ein Beispiel hierfür bildet die Seite 39 angegebene Zersetzung des Ammonium-

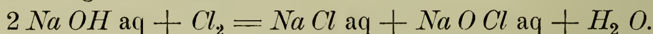
chlorides. Wir wollen noch einmal erwähnen, daß die Temperatur des Ammoniumchlorids erhöht werden muß, wenn man es in Ammoniak und Chlorwasserstoff zersetzen will, das Chlorid absorbiert dabei Wärme. Die Produkte der Zersetzung, Ammoniak und Chlorwasserstoff, enthalten also in freiem Zustande mehr Energie, als ihre Verbindung, das Ammoniumchlorid. Es gibt andere, dem Ammoniumchlorid ähnliche Substanzen, welche allmählich dissociieren. Die charakteristische Eigenschaft all dieser Verbindungen ist, daß sie um so weniger beständig sind, je höher die Temperatur ist. Sogar Wasser zersetzt sich, wenn es auf annähernd 2000 ° erwärmt wird, teilweise in Sauerstoff und Wasserstoff. Für alle exothermischen Verbindungen gilt die Regel, daß sie immer weniger stabil werden, je höher ihre Temperatur ist.

Bei den endothermischen Verbindungen liegt der Fall umgekehrt. Die Wärmemenge, die durch Vereinigung ihrer Bestandteile verbraucht wird, ist um so geringer, je höher die Temperatur liegt. Übersteigt sie einen gewissen, für jede Verbindung bestimmten Punkt, so wandelt sich die endothermische Verbindung in eine exothermische um. Es ist jedoch oft nicht möglich, endothermische Verbindungen durch Vereinigung der Elemente bei hoher Temperatur zu erzeugen, da sie sich beim Erkalten in ihre Bestandteile zersetzen. Es ist daher notwendig, ihnen die Energie in einer anderen Form als Wärme zuzuführen. Ozon, O_3, bildet sich, wenn man die dunkle, elektrische Entladung durch Sauerstoff schickt. Es ist wahrscheinlich, daß die Spaltung des Sauerstoffmoleküls O_2 in Atome infolge einer durch die elektrischen Funken verursachten Temperaturerhöhung erfolgt. Die Vereinigung dieser einzelnen Atome jedoch in Gruppen von drei (wie auch zum größten Teil in Gruppen von zwei) ist vielleicht der Energie zuzuschreiben, die sie in Gestalt von elek-

trischen Ladungen erhalten. Ein anderes Beispiel ist die Verbrennung des Stickstoffs in der Luft, wenn ein hoch gespannter Strom hindurchgeleitet wird. Stickstoff und Sauerstoff vereinigen sich sogar bei den höchsten, durch Verbrennung von Kohle erreichbaren Temperaturen nicht. Läßt man aber einen hoch gespannten Strom durch eine Mischung dieser beiden Gase fließen, so tritt eine wirkliche Flammenerscheinung auf, und es erfolgt die Vereinigung zu Stickoxyd, *NO*.

Diese Flamme kann man ausblasen und mit einem Streichholz wieder entzünden. Ob in diesem Falle die Bildung der endothermischen Verbindung *NO* nur darauf beruht, daß in dieser „Hochspannungsflamme“ eine sehr hohe Temperatur herrscht (etwa 3000 ^{0}) oder ob die Bildung von *NO* durch direkte Zuführung elektrischer Energie erfolgt, ist eine noch unentschiedene Frage.

Wenn eine chemische Reaktion zwischen Elementen stattfindet, durch welche eine Verbindung gebildet wird, so wird bei dieser Bildung nicht die größtmögliche Energiemenge frei, d. h. nicht die größtmögliche Wärmemenge entwickelt. Es ist sehr wohl möglich, daß eine Verbindung entsteht, die bei geeigneter Behandlung in eine noch stabilere Anordnung übergeht. Wir wollen ein Beispiel betrachten: Wenn Chlor in eine Lösung von Ätznatron geleitet wird, so wäre die stabilste Anordnung der Elemente Chlornatrium, Wasser und Sauerstoff. Die Reaktion erfolgt aber nicht in dieser Weise, sie kommt schon zum Stillstand, wenn sich Chlornatrium, Natriumhypochlorit und Wasser gebildet haben:



$$2\,Na\,OH\ \text{aq} + Cl_2 = Na\,Cl\ \text{aq} + Na\,O\,Cl\ \text{aq} + H_2\,O.$$

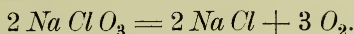
Diese Lösung verändert sich beim Erwärmen unter Energieverlust und gibt Natriumchlorat und Chlorid:



$$3\,Na\,O\,Cl\ \text{aq} = Na\,Cl\,O_3\ \text{aq} + 2\,Na\,Cl\ \text{aq}.$$

Auch hier ist die Veränderung noch nicht zu Ende. Dampft man die Lösung bis zur Trockne ein und erhitzt

dann noch weiter, so wird das Chlorat in Sauerstoff und Chlorid zersetzt:



$$2\,Na\,Cl\,O_3 = 2\,Na\,Cl + 3\,O_2.$$

Die letzte Veränderung ist auch exothermisch. Man kann sich eine derartige Serie von Umänderungen am besten an einem mechanischen Beispiel klar machen.

Denken wir uns eine Rutschbahn an einem Abhange. Die Teile der Schienen, welche gewöhnlich aufwärts gehen, mögen nahezu horizontal sein. Denken wir uns weiter, daß ein Wagen oberhalb des höchsten, geneigten Stückes abgelassen wird, so daß er auf die oberste, fast horizontale Schienenstrecke fährt. Hier wird er stehen bleiben, und es wird ein neuer Anstoß nötig sein, um ihn über das zweite geneigte Schienenstück zu befördern. Da er nun auf der zweiten horizontalen Strecke zum Stillstand kommt, wird wiederum ein Stoß erforderlich sein, um den Wagen über das dritte geneigte Stück auf die dritte Plattform zu bringen. Diese Plattformen muß man sich analog den intermediären Verbindungen denken, die sich bilden, bevor schließlich das Natriumchlorid entsteht. Wie der Wagen bei jedem Falle Energie verliert, aber öfters anhält, bevor alle Energie verloren ist, so können wir auch eine Anzahl von Stufen des Energieverlustes annehmen, bevor die letzte stabile Stufe erreicht ist. Solche Fälle sind durchaus nicht selten; doch ist es nicht immer möglich, die Aufeinanderfolge so leicht festzustellen, wie in dem gegebenen Falle, denn nicht immer lassen sich die Reaktionen bei den intermediären Stufen zum Stillstand bringen. Man kann jedoch dann die intermediären Verbindungen auf andere Weise darstellen, und sie bilden dann eine Reihe gleich der oben gegebenen.

Es wurde häufig erwähnt, daß Anwendung von Wärme notwendig ist, um eine Reaktion beginnen zu lassen. Sie ist analog dem Stoße, welchen man dem Wagen geben muß, damit er über den Abhang rollt.

Die Verbindung ist, wenn sie für sich allein bleibt, stabil; wird aber selbst eine außerordentlich geringe Energiemenge ihr zugeführt, so sinkt sie unter Verlust bedeutender Energiemengen auf die nächste Stufe. Vom Standpunkt der Molekulartheorie kann man sich vorstellen, daß die Wärmezufuhr eine Atombewegung in einigen Molekülen der Verbindung hervorruft. Diese beginnen dadurch selbst in eine neue Verbindungsform überzugehen. Die durch die Umänderung frei werdende Wärme teilt sich auch den anderen Molekülen mit, die noch unverändert geblieben sind und bewirkt, daß sie unter Energieverlust gleichfalls eine neue Verbindungsform annehmen.

Außer dem Energieverlust, welcher bei Bildung einer Verbindung durch Wärmeverlust eintritt, kann Energie noch in anderer Weise abgegeben werden. Es ist wohl bekannt, daß Wärme aufgewendet werden muß, um eine Flüssigkeit in ein Gas überzuführen, oder daß die Flüssigkeit, wenn diese Umwandlung durch Verdampfen im teilweise luftleeren Raum erfolgt, sich abkühlt.

Umgekehrt, wenn ein Gas sich zur Flüssigkeit verdichtet, gibt es die Energie ab, die es vorher enthielt. Geht ein Körper vom festen in den flüssigen Zustand über, so verbraucht er Energie, gefriert eine Flüssigkeit, so gibt sie Energie ab. Bei vielen chemischen Reaktionen haben die Produkte nicht denselben physikalischen Zustand, wie die Substanzen, aus denen sie gebildet wurden, in diesem Falle wird je nach den Umständen Energie verloren oder gewonnen. Wenn z. B. durch Einwirkung einer Säure auf Marmor Kohlensäure entwickelt wird, so ist die Entstehung dieses Gases mit einem Energieverbrauch verbunden. Um diese Energiemenge zu messen, wäre es nötig, das Gas zu kondensieren, die Flüssigkeit dann frieren zu lassen und die für diese Umwandlungen verbrauchte Energiemenge zu bestimmen. Es wäre dann möglich, die gesamte durch die chemische Umsetzung

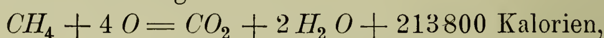
verbrauchte Energie festzustellen, unabhängig von der Zustandsänderung, welche die Produkte bei ihrer Entstehung erleiden. Dies genügt aber noch nicht, denn wenn ein Gas entwickelt wird, so nimmt es einen gewissen Raum ein und verdrängt eine bestimmte Menge Luft. Nehmen wir an, daß das Gas am Boden eines vertikalen Rohres entwickelt würde, das natürlich vorher in Verbindung mit der atmosphärischen Luft und damit gefüllt war. Das Gas wird dann die Luft aus dem Rohr austreiben, oder mit anderen Worten sie heben. Luft hat ein gewisses Gewicht und drückt auf die Erdoberfläche mit einem Gewicht von 1,033 kg pro Quadratcentimeter. Die Arbeit, welche geleistet wird, wenn das Gas in die Atmosphäre dringt, hängt in dem gegebenen Beispiel erstens von dem Querschnitt des Rohres ab und zweitens von der Höhe, bis zu welcher die Kohlensäure im Rohre reicht. Hier wurde Energie verbraucht oder, wie man gewöhnlich sagt, Arbeit geleistet, um das Gewicht zu heben. Wenn man die Gesamtenergie der erwähnten Reaktion bestimmt, so muß diese Arbeit, die zur Überwindung der Schwere geleistet wird, von der Gesamtsumme abgezogen werden.

Es sind viele Messungen der durch chemische Reaktionen erzeugten oder verbrauchten Wärme hauptsächlich durch M. Berthelot und die Professoren Julius Thomsen und Stohmann ausgeführt worden. Die Reaktion, welche untersucht werden soll, läßt man in einem Kalorimeter vor sich gehen, und die verbrauchte, bezw. die erzeugte Wärme wird aus der Temperaturerniedrigung, bezw. -Erhöhung des Wassers berechnet, welches in dem Apparate enthalten ist. Um die durch eine Verbrennung erzeugte Wärmemenge zu messen, läßt man die Verbrennung in einem Kalorimeter vor sich gehen. M. Berthelot führte eine Verbesserung des Apparates ein, indem er brennbare Körper in einer Stahlbombe, die unter hohem Druck mit

Sauerstoff gefüllt war, verbrennen ließ, wobei die Bombe selbst in ein Kalorimeter eingetaucht wurde.

Da die durch die chemische Zersetzung einer Verbindung entwickelte Wärmemenge genau gleich der bei ihrer Bildung verbrauchten Wärme sein muß, ist es möglich, indirekt die Bildungswärme von Verbindungen zu bestimmen, deren Elemente sich nicht direkt vereinigen lassen.

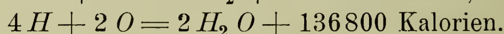
Nehmen wir als Beispiel das Sumpfgas oder Methan und lassen diese Verbindung, welche die Formel CH_4 hat, in einem Gefäß, das in einem Kalorimeter eingeschlossen ist, verbrennen. Die Wärme, welche beim Verbrennen von 16 g Methan mit 64 g Sauerstoff entsteht, beträgt 211 900 Kalorien. Wenn 12 g Kohlenstoff in 32 g Sauerstoff zu Kohlensäure verbrennen, so entstehen 94 300 Kalorien. Die Verbrennung von 4 g Wasserstoff in Sauerstoff ergibt 136 800 Kalorien. Diese Resultate drückt man durch folgende Gleichungen aus:



$$CH_4 + 4\,O = CO_2 + 2\,H_2\,O + 213\,800 \text{ Kalorien,}$$



$$C + 2\,O = CO_2 + 94\,300 \text{ Kalorien,}$$



$$4\,H + 2\,O = 2\,H_2\,O + 136\,800 \text{ Kalorien.}$$

Methan ist ein exothermischer Körper. Wäre es möglich, ihn aus seinen Elementen, Kohlenstoff und Wasserstoff, herzustellen, so würde Wärme frei werden. Man kann sich vorstellen, daß er in Kohlenstoff und Wasserstoff zersetzt wird, wobei Wärme absorbiert würde. Die Bildungswärme des Methans ist also natürlich die Differenz zwischen der Wärme, welche entsteht, wenn Methan in Sauerstoff verbrennt, und derjenigen, die bei Verbrennung seiner Bestandteile, Kohlenstoff und Wasserstoff, entwickelt wird. In diesem Falle beträgt die Differenz (94 300 + 136 800) — 213 800 = 17 300. In dieser Gleichung ist die Kohle in festem Zustande gedacht, in Form von Graphit, und der Wasserstoff und der Sauerstoff gasförmig. Wenn der Kohlenstoff gasförmig wäre,

so würde bei seiner Verbrennung weniger Wärme entstehen, weil für die Umwandlung von festen in gasförmigen Kohlenstoff notwendigerweise Wärme verbraucht wird.

Man könnte, wenn man den Fall nicht genau betrachtet, annehmen, daß durch eine Messung der Bildungswärme einer Verbindung auch die darin enthaltene Energie bestimmt wird. Dies ist aber nicht der Fall, denn es wird nur die Differenz zwischen der Energie, welche in den die Verbindung bildenden Elementen und der, welche in der Verbindung enthalten ist, bestimmt. Die gesamte Energiemenge, welche in einem Elemente oder einer Verbindung enthalten ist, kennen wir nicht.

Durch geeignete Vorkehrungen ist es möglich, die durch eine chemische Vereinigung erzeugte Energiemenge nicht als Wärme, sondern in Form eines elektrischen Stromes, d. h. eines Stromes von Elektronen, zu erhalten. Wenn zwei Metalle in eine leitende Flüssigkeit, d. h. einen Elektrolyten, untergetaucht werden, so zeigen sie sofort einen Unterschied des Potentials, jedes hat das Bestreben, Elektronen abzugeben, jedoch beide mit verschiedener Geschwindigkeit. Verbindet man die Teile der beiden Metalle, die nicht in die Flüssigkeit tauchen, durch einen Draht, so fließen, wie schon beschrieben, Elektronen durch den Draht von dem mehr „elektropositiven" zu dem weniger „elektropositiven" Metall, wobei das erstere die Elektronen, denen es seine metallische Natur verdankt, abgibt und als Ion in Lösung geht. Hierbei verliert es Energie, die aber nicht als Wärme aufzutreten braucht, sondern vielmehr einen Elektronenstrom durch den Draht verursacht. Gleichzeitig verbinden sich die Elektronen, welche an die Oberfläche des weniger elektropositiven Metalls gelangen, mit den „elektropositiven" Ionen und führen sie in den elementaren Zustand über. Diese Vereinigung wird meist mit einer Abgabe von Energie in Gestalt von Wärme verbunden sein, braucht

es aber nicht immer zu sein. Die gesamte, bei diesem Vorgange entwickelte Energie ist also gleich der Energie, die erforderlich ist, um einen Elektronenstrom durch den Draht zu verursachen, vermehrt oder vermindert um die dabei in der Flüssigkeit entwickelte oder absorbierte Wärme.

Dieses Verfahren führt uns jedoch noch weiter, denn mit dessen Hilfe ist es möglich, zu einer Bestimmung der „chemischen Affinität" zu gelangen. Diese ist gleichartig dem elektrischen Potential. Der Grund für diesen Satz ist folgender:

Es wurde erwähnt, daß Energie aufgespeichert wird, wenn ein Gas komprimiert wird. Die aufgespeicherte Energiemenge wird natürlich von der Masse des Gases und dem Drucke, auf den es gebracht wurde, abhängen. Man kann ferner Energie aufspeichern, wenn man ein Gewicht über die Erdoberfläche erhebt. Auch hier hängt die Energiemenge ab von der Masse oder dem Gewicht, das gehoben wurde, und von der Höhe, um die es gehoben wurde. Bei der Wärme sind die beiden Komponenten, aus denen sich die Energie zusammensetzt, die Temperatur, und (der Menge entsprechend) die spezifische Wärme. Dieser Fall erfordert noch eine weitere kleine Überlegung. Die Wärmemenge, die von einem Stück irgend eines Metalles, sagen wir Kupfer, absorbiert wird, hängt offenbar von der Masse des Kupfers, von seiner spezifischen Wärme und von der Temperatur ab, um die es erwärmt wurde. Wird die Masse verdoppelt, so ist die Wärmemenge, die das Kupfer absorbiert, wenn seine Temperatur um dasselbe Intervall erhöht werden soll, das Doppelte der ursprünglichen Menge. Bleibt die Masse dieselbe und wird das Temperaturintervall verdoppelt, so muß auch die Wärmemenge verdoppelt werden. Wählt man ein anderes Metall, das die doppelte spezifische Wärme hat, als das Kupfer, so wird die von einer dem

Kupfer gleichen Gewichtsmenge dieses Metalls für das gleiche Temperaturintervall absorbierte Wärmemenge auch doppelt so groß sein als beim Kupfer. Wir sehen also, daß auch die Wärme-Energie für die Einheit der Masse aus zwei Faktoren zusammengesetzt betrachtet werden muß:

1. Die spezifische Wärme der Substanz;

2. Das Intervall, um das die Temperatur erhöht wird.

Elektrische Energie kann auch aus zwei Faktoren zusammengesetzt betrachtet werden:

1. Elektrische Menge oder Ladung, proportional der Zahl von Elektronen;

2. Elektrisches Potential. Dieses hängt davon ab, wie groß das Bestreben eines Metalles ist, seine Elektronen abzugeben, wenn es in den ionisierten Zustand übergeht.

Wenn ein elektrischer Strom durch einen Draht fließt, so hängt die Elektrizitätsmenge von dem Potential, oder, wie manchmal gesagt wird, vom Elektrizitätsdruck und von dem Durchmesser, der Länge und dem Material des Drahtes ab. Die gesamte Energie, die in Form eines elektrischen Stromes mitgeteilt wird, setzt sich aus den beiden Faktoren zusammen, der Zahl von Elektronen, welche den Draht durchfließen, und dem Potential, mit welchem die Elektronen durch die Leitung gedrückt werden.

Es ist wahrscheinlich, daß man die chemische Energie auch aus zwei Faktoren bestehend annehmen muß. Der eine wird allgemein Atom- oder Molekulargewicht genannt, denn chemische Elemente oder Gruppen treten in Verbindungen ein oder aus solchen aus in Mengen, die diesen Zahlen proportional sind. Gleichzeitig ist es wahrscheinlich, daß zwei Elemente, die sich miteinander vereinigen, vermittelst der Elektronen aneinander gebunden sind, und daß die Größe der Anziehung von der Art der Elemente abhängt, die sich vereinigen. Die chemische

Anziehung wird Affinität genannt. Auf Seite 45 wurde schon erwähnt, daß ein Strom, welcher durch die Lösung eines Elektrolyten fließt, durch die in der Lösung vorhandenen Ionen geleitet wird. Diese Ionen sind (wenn sie „negativ") aus Elementen oder Gruppen von Elementen zusammengesetzt, welche je ein, zwei oder mehrere Elektronen tragen. Es ist klar, daß die Menge eines Elementes oder einer Gruppe, welche Elektronen aufnimmt, identisch mit der Menge ist, die in eine Verbindung eintritt. Sie kann Äquivalent genannt werden. Während das Äquivalent die Menge ist, welche die Einheit der Elektrizitätsmenge aufnimmt oder abgibt, ist es zugleich auch diejenige, welche als Mengeneinheit in chemischen Verbindungen dient. Es wird dadurch klar, daß einer der Faktoren der chemischen Energie numerisch identisch mit einem der elektrischen Energie ist. Hieraus folgt, daß die anderen Faktoren auch einander proportional sein müssen, d. h. eine Messung des elektrischen Potentials ist gleichbedeutend einer Messung des chemischen Potentials oder der Affinität. Bis jetzt wurde eine ziemlich große Menge von Versuchen angestellt, um das elektrische Potential von Systemen chemischer Elemente zu bestimmen. Solche Messungen sind von großer Wichtigkeit, denn dadurch lassen sich die Kräfte bestimmen, mit welchen chemische Elemente und Gruppen von Elementen in den Verbindungen zusammengehalten werden.

Sach-Register.


WELLCOME
LIBRARY
INSTITUTE

Namen-Register.